

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FRANCISCO DINIS FAGUNDES

COMPLEXOS DE RUTÊNIO(II) CONTENDO LIGANTES BI-, TRI- E
TETRADENTADOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, REATIVIDADE E
ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

CURITIBA

2015

FRANCISCO DINIS FAGUNDES

COMPLEXOS DE RUTÊNIO(II) CONTENDO LIGANTES BI-, TRI- E
TETRADENTADOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, REATIVIDADE E
ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Doutor em Química -
Área de Concentração: Química Inorgânica.
Curso de Pós-Graduação em Química, Setor
de Ciências Exatas, da Universidade Federal
do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo

CURITIBA
AGOSTO DE 2015


TERMO DE APROVAÇÃO

**COMPLEXOS DE RUTÊNIO(II) CONTENDO LIGANTES BI-, TRI- E
TETRADENTADOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, REATIVIDADE E
ATIVIDADE ANTIBACTERIANA.**

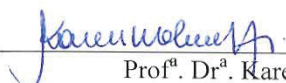
por

FRANCISCO DINIS FAGUNDES

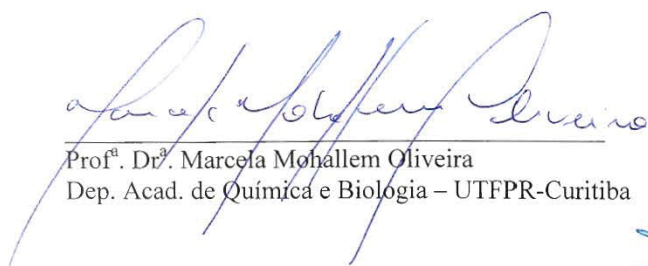
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:




Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo
Orientador
Dep. de Química – UFPR



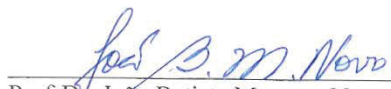
Prof.^a. Dr.^a. Karen Wohnrath
Dep. de Química – UEPG



Prof.^a. Dr.^a. Marcela Mohallem Oliveira
Dep. Acad. de Química e Biologia – UTFPR-Curitiba



Prof. Dr. Flávio Massao Matsumoto
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. João Batista Marques Novo
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 31 de agosto de 2015.

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente o meu orientador Márcio Peres de Araujo, principalmente pela paciência, dedicação e pelas lições adquiridas neste período que contribuíram muito para minha formação.

Aos amigos: Juliana, Patrícia, Guilherme, Otávio, Santana, Lucas e John que tornaram possível esse trabalho, pelas discussões e pelo agradável ambiente de trabalho que proporcionaram.

Prof. Davi Fernando Back pelas análises de difração de raios X de monocristal.

Prof. Francisco de Assis Marques pela disponibilização do cromatógrafo gasoso.

À Professora Karen e em especial pela aluna Silvane pelas voltametrias.

Ao amigo Celso pelas cervejas artesanais e aos amigos Ricardo, Vinicius, Marina e Laiéli pelas tardes de discussões na APUFPR.

Prof. Alfredo Ricardo Marques de Oliveira e os colegas do laboratório de síntese orgânica Murilo, Thiago, Pamela, Suelem, Juliana, Mara, Mariana e Fabiano pela ajuda com reagentes, solventes e o cafezinho sempre muito bem extraído.

Prof. Guilherme Lanzi Sassaki e Andresson Barison, pela obtenção e auxílio nos espectros de RMN.

Minha cunhada Valdirene e ao meu amigo André Marceulo Baudraz por me receber em sua casa, sem as quais seria inviável a permanência em Curitiba.

Ao Prof. Paul J. Dyson pelo aceite em me receber em seu grupo de pesquisa no laboratório LCOM na EPFL.

Ao Prof. Rosario Scopelliti pelas análises de cristalografia de raios X.

Ao Prof. Gábor pelo auxílio no uso das autoclaves.

Aos meus amigos Shoubhik Das, Trent Conroy, Ronald Lee Fook Seng, Valentin Manzanares, Joachim Weber, Safak Bulut pelas ajudas no laboratório da EPFL.

A Johnson Matthew pela doação de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

A todos que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos órgãos de fomento CNPq e CAPES.

RESUMO

Nesse trabalho foi explorada a química de coordenação do ligante bifosfínico DPEphos – bis[2-(difenilfosfina)]feniléter - em compostos de rutênio(II). O complexo *mer*-[RuCl₂(P-O-P)(PPh₃)], foi caracterizado como precursor de uma série de compostos bifosfínicos. Esse complexo precursor foi testado frente à substituição da PPh₃ e compostos contendo ligantes fosfínicos monodentados *para*-substituídos foram isolados, caracterizados por RMN de ³¹P{¹H} e ¹H, e voltametria cíclica. Obteve-se monocristais do composto *mer*-[RuCl₂(P-O-P)(P{*p*-tol}₃)] possibilitando a determinação da estrutura molecular através da técnica de difração de raios X. Ainda, o complexo precursor *mer*-[RuCl₂(P-O-P)(PPh₃)] foi testado frente à presença de monóxido de carbono e o complexo *cis,cis*-[RuCl₂(CO)₂(P-P)] foi obtido e caracterizado, incluindo a determinação da estrutura molecular obtida por difração de raios X. Reações do complexo *mer*-[RuCl₂(P-O-P)(PPh₃)] com ligantes N-N doadores foram investigadas e obteve-se a série de compostos com fórmula geral *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] (N-N = bipy, Mebipy, MeObipy, en, fen e tetrafen). A partir de uma rota alternativa, o composto *cis*-[RuCl₂(P-P)(ampy)] foi obtido e caracterizado, incluindo a determinação das estruturas moleculares obtidas por difração de raios X para os compostos com N-N = ampy, en, fen, Mebipy, MeObipy e tetrafen. A reatividade destes compostos foi avaliada frente à molécula de CO, resultando na formação dos compostos com fórmula geral *cis*-[RuCl(CO)(P-P)(N-N)](PF₆) (N-N = bipy, Mebipy, fen e ampy) os quais foram isolados e caracterizados, incluindo a determinação da estrutura molecular obtida por difração de raios X para o composto com N-N = bipy. Estes compostos mistos, contendo ligantes N-N doadores e o ligante DPEphos, foram investigados como pré-catalisadores em reações de transferência de hidrogênio na redução de cetonas. Estudos dos possíveis intermediários nas reações de transferência de hidrogênio foram realizados e o complexo *cis*-[RuCl(H)(P-P)(MeObipy)] foi isolado. O composto carbonílico [Ru(Cl)(CO)(P-O-P)(*p*-metoxi)](PF₆) também foi isolado e estudado. Este revelou comportamento dinâmico em solução, que foi estudado através da técnica de RMN de ³¹P{¹H} com temperatura variável. Outra série de compostos carbonílicos, com fórmula geral [Ru(CO)(PR₃)(tren)]Cl₂ (tren = tris-(2-aminoetil)amina), foi sintetizada e o potencial antibacteriano foi avaliado em diferentes cepas gram-positivas (*S. aureus*, *S. epidermidis* e *E. faecalis*) e gram-negativas (*E. coli* e *P. Aeruginosa*).
Palavras-chave: fosfina, rutênio, catálise.

ABSTRACT

In the present work, the coordination chemistry of DPEphos ligand with ruthenium(II) was explored. The complex *mer*-[RuCl₂(POP)(PPh₃)] was fully characterized, and used as precursor of a series of mixed diphosphine and monophosphine compounds. This precursor complex had its phosphine moiety replaced, which resulted in a series of compounds containing *para* substituted phosphine ligands that were isolated and characterized via ³¹P{¹H} NMR, ¹H and cyclic voltammetry. The compound containing tri-*p*-tolylphosphine was characterized by means of single crystal X-ray diffraction technique. Further, the *mer*-[RuCl₂(P-O-P)(PPh₃)] precursor complex was tested for the presence of carbon monoxide in solution, and the complex of formula *cis*-,*cis*-[RuCl₂(CO)₂(P-P)] was obtained. Reactions of the precursor complex [RuCl₂(P-O-P)(PPh₃)] with N-N-diimine ligands were investigated and they yielded a new diphosphine compounds series having general formula *cis*-[RuCl₂(P-P)(NN)] (N = bipy, Mebipy, MeObipy, en, fen and tetrafen). Using an alternative route, the *cis* compound [RuCl₂(P-P)(ampy)] was obtained and characterized. These complexes were first tested for their reactivities toward the CO molecule, and compounds of general formula *cis*-[RuCl(CO)(P-P)(N-N)](PF₆) (N-N = bipy, Mebipy, ampy and fen) were isolated and characterized through phosphorus and hydrogen NMR techniques, and infrared vibrational spectroscopy. These compounds containing mixed N-N donors and DPEphos ligand were investigated as pre-catalysts in hydrogen transfer reactions for the reduction of ketones, showing significant catalytic activity. The complex *cis*-[RuCl₂(P-P)(MeObipy)] was submitted to isopropanol basic solution and the product *cis*-[RuCl(H)(P-P)(MeObipy)] was isolated and characterized. The carbonyl compound [Ru(Cl)(CO)(P-O-P)(*p*-methoxy)](PF₆) was also isolated. Their dynamic behavior in solution was studied by means of the ³¹P{¹H} NMR technique with temperature variation. Another series of carbonyl compounds, which contain a tetradentate ligand comprising tris(2-aminoethyl)amine and phosphine, was synthesized and investigated for its antibacterial activities on various Gram-positive (*S. aureus*, *S. epidermidis* and *E. faecalis*) and Gram-negative (*E. coli* and *P. aeruginosa*) strains.

Keywords: phosphine, ruthenium, catalysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Possíveis modos de coordenação para um ligante bifosfínico.....	21
Figura 2 - Estruturas de ligantes bifosfínicos dppe, BINAP, DIOP, BINAPHOS, DuPhos e josiphos.	23
Figura 3 - Sistematização dos diferentes efeitos que devem ser considerados para um ligante bidentado.....	24
Figura 4 – Representação da doação σ (esquerda) e retroligação π (direita) em uma ligação P-M-CO em um complexo fosfínico contendo ligante carbonil.....	26
Figura 5 - Definição de ângulo de cone de Tolman (esquerda), definição de ângulo sólido de White (centro) e definição de energia de repulsão estérica de Brown (direita).	28
Figura 6 - Representação do ângulo de bolso paralelo (esquerda) e perpendicular (direita).	29
Figura 7 - Série de ligantes bifosfínicos e seus respectivos ângulos de quelato natural β_n	30
Figura 8 - Efeitos eletrônicos no ângulo de mordida em complexos de platina contendo ligantes bidentados predominantemente σ doadores.	32
Figura 9 – Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o complexo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$: (a) dissolvido em CH_2Cl_2 ; (b) após adição de H_2 a 30°C ; (b') após adição de H_2 e resfriado a -25°C ; (c) solução submetida a N_2	34
Figura 10 - Representação de pseudo-rotação de Berry no complexo $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	35
Figura 11 - Mudanças no espectro de RMN de ^1H de um sistema com dois possíveis estados.....	36
Figura 12 - Representação de uma reação genérica de transferência direta de hidrogênio para catalisadores do grupo principal.	39
Figura 13 - Mecanismo para a redução de cetonas via reação de transferência de hidrogênio utilizando-se um complexo de rutênio.	40
Figura 14 - Representação da molécula 8-hidroxiquinolina.	41
Figura 15 - Estrutura esquemática para a família de complexos contendo base de Schiff – E = fósforo ou arsênio; L = piperidina ou piridina.	42
Figura 16 - Representação esquemática da placa de Elisa com capacidade para 96 poços.....	47

Figura 17 - Fluxograma das rotas sintéticas para a obtenção dos complexos e os ligantes utilizados no trabalho	56
Figura 18 - Espectros de rmn RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo trans, mer-[RuCl ₂ (P-O-P)(PPh ₃)] em DCM.	57
Figura 19 - Espectros de rmn de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos trans, mer-[RuCl ₂ (P-O-P)(PR ₃)] em CH ₂ Cl ₂	58
Figura 20 – Representação ORTEP cristalográfica do complexo mer-[RuCl ₂ P-O-P)(P{p-tol} ₃)]	61
Figura 21 - Voltamograma cíclico do complexo [RuCl ₂ (P-O-P)(PPh ₃)] 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ em DCM, PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	63
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos dos complexos [RuCl ₂ (P-O-P)(PPh ₃)], [RuCl ₂ (P-O-P)(P{p-tol} ₃)], [RuCl ₂ (P-O-P)(P{p-metoxi} ₃)], [RuCl ₂ (P-O-P)(P{p-fluor} ₃)] 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ em DCM, PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	64
Figura 23 - Voltamogramas cíclicos em velocidades de 20 mV.s ⁻¹ a 100 mV.s ⁻¹ para o complexo mer-[RuCl ₂ (P-O-P)(PPh ₃)] 1.10 ⁻³ mol.L ⁻¹ em DCM PTBA 0,1mol.L ⁻¹ versus Ag/AgCl.	66
Figura 24 - Gráfico de $v^{1/2}$ versus Ipa para o complexo mer-[RuCl ₂ (P-O-P)(PPh ₃)]	67
Figura 25 - Equação da reação de formação do produto cis-[RuCl ₂ (CO) ₂ (P-P)]	67
Figura 26 - Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo cis-[RuCl ₂ (CO) ₂ (P-P)] (P-P = DPEphos) em CH ₂ Cl ₂ da solução do meio reacional.	69
Figura 27 - Estrutura cristalográfica do complexo cis-[RuCl ₂ (CO) ₂ (P-P)]	70
Figura 28 -Espectro de rmn de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos produtos obtidos das reações entre o complexo precursor mer-[RuCl ₂ (P-O-P)(PPh ₃)] com os ligantes bipy, Me-bipy, MeO-bipy, fen, tfen ampy e en.	74
Figura 29 - Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e de ^1H do produto obtido da reação entre o complexo precursor mer-[RuCl ₂ (P-O-P)(PPh ₃)] e o ligante N-N en.....	75
Figura 30 - Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o complexo [RuCl ₂ (P-P)(N-N)] – N-N = en exposto à luz durante uma semana em solução de CH ₂ Cl ₂	76
Figura 31 - Proposta de isomerização observada no espectro de RMN do complexo [RuCl ₂ (P-P)(N-N)] – N-N = en.	76

Figura 32 - Estrutura cristalográfica para o complexo trans-[RuCl ₂ (P-P)(en)] ..	77
Figura 33 - Estrutura cristalográfica para o complexo cis-[RuCl ₂ (P-P)(ampy)].	78
Figura 34 - Estrutura cristalográfica para o complexo cis-[RuCl ₂ (P-P)(Mebipy)].	80
Figura 35 - Estrutura cristalográfica para o complexo cis-[RuCl ₂ (P-P)(MeObipy)].	81
Figura 36 - Estrutura cristalográfica para o complexo cis-[RuCl ₂ (P-P)(fen)].....	82
Figura 37 - Estrutura cristalográfica para o complexo cis-[RuCl ₂ (P-P)(tetrafenfen)].	83
Figura 38 - Mapa de correlação heteronuclear ¹ H- ³¹ P através de HMBC ¹ H – ³¹ P para o complexo [RuCl ₂ (P-P)(MeObipy)].....	85
Figura 39 - Espectros de RMN de ³¹ P{ ¹ H} sobrepostos: (a) produto obtido da reação do complexo [RuCl ₂ (P-P)(MeObipy)] em solução de MeOH na presença de sal triflato de prata; (b) espectro de RMN de ³¹ P{ ¹ H} da solução de DCM contendo 0,1 mol.L ⁻¹ de sal PTBA e o complexo [RuCl ₂ (P-P)(MeObipy)].	86
Figura 40 - Espectros de RMN de fósforo dos compostos solubilizados em solução de PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em DCM - (a) [RuCl ₂ (P-P)(MeObipy)]; (b) [RuCl ₂ (P-P)(Mebipy)]; (c) [RuCl ₂ (P-P)(fen)]; (d) [RuCl ₂ (P-P)(tetrafen)]	87
Figura 41 - Voltamograma cíclico do complexo cis-[RuCl ₂ (P-P)(MeObipy)] 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em DCM vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹ .	88
Figura 42 - Voltamogramas cíclicos para o complexo cis-[RuCl ₂ (P-P)(bipy)] em velocidades de 20 mV.s ⁻¹ a 100 mV.s ⁻¹ .	89
Figura 43 - Conjunto de espectros de RMN de ³¹ P{ ¹ H} dos produtos obtidos das reações com monóxido de carbono dos complexos da família cis, cis-[RuCl ₂ (P-P)(N-N)] N-N = bipy, Me-bipy e fen.	91
Figura 44 - Estrutura cristalográfica para o composto cis-[RuCl(CO)(P-P)(bipy)](PF ₆).	92
Figura 45 - Fluxograma da síntese do complexo trans-[RuCl(CO)(P-O-P)(P{p-metoxi} ₃)](PF ₆).....	94
Figura 46 - Estrutura cristalográfica do complexo trans-[RuCl(CO)(P-P)(P{p-metoxi} ₃)](PF ₆)	95
Figura 47 - Espectro de RMN de ³¹ P{ ¹ H} do complexo trans-[RuCl(CO)(P-O-P)(P{p-metoxi} ₃)](PF ₆) em solução de dicloro/capilar D ₂ O H ₃ PO ₄ 85%.....	96

Figura 48 - RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P-O-P})(\text{P}\{\text{p-metoxi}\}_3)](\text{PF}_6)$ em diferentes temperaturas. Temperaturas variando de 238 K a 357 K.	97
Figura 49 - Representação do possível comportamento dinâmico presente no complexo.	98
Figura 50 - Representação gráfica da reação catalítica de transferência de hidrogênio, substrato acetofenona, utilizando os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{ampy})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{en})]$ nas condições - isopropanol, complexo (10 μmol - 1 mol.L^{-1}) KOH (0,2 mmol - 0,0125 mol.L^{-1}) e acetofenona (10 mmol, 1 mol.L^{-1}), em proporção 1:20:1000, em condições de 82° C.	99
Figura 51 - Espectros de fósforo dos compostos $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{MeObipy})]$ (superior) e para o complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}(\text{H})(\text{P-P})(\text{MeObipy})]$ (inferior).	102
Figura 52 -Estrutura cristalográfica do complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}(\text{H})(\text{P-P})(\text{MeObipy})]$	103
Figura 53 - Espectro de rmn de ^1H do produto obtido da reação do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{MeObipy})]$ em solução de KOH/i-propanol.	105
Figura 54 - Representação gráfica da reação de transferência de hidrogênio na redução da acetofenona para os complexos contendo o ligante MeObipy. Não detectou-se a presença do álcool quando efetuado teste catalítico na ausência de base.	106
Figura 55 – Espectro de hidrogênio do meio reacional benzeno deuterado na presença de acetofenona, na proporção 1:1 catalisador:substrato.	106
Figura 56 - Proposta de ciclo catalítico via mecanismo de esfera interna.	107
Figura 56 - Estrutura genérica de um ligante tripodal, X pode ser igual a Y; (b)Uma das estruturas do ligante tren coordenado[137].	108
Figura 58 - Rota sintética para a série de complexos $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$	109
Figura 58 - Estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})](\text{Cl})_2$.	110
Figura 60 - Estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{P}\{\text{p-tol}\}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$	111
Figura 61 - Representação do ensaio da MIC para os complexos (fila e colunas 1, 2 e 3 - $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{P}\{\text{p-tol}\}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$ (fila e coluna 4, 5 e 6- $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$ e os ligantes livres (PPh_3 – fila e coluna 7 e 8 Ptol_3 -fila e coluna 9 e 10) . Na figura 2a – estão representadas as bactérias E. coli e para figura 2b as bactérias E. faecalis.	114

Figura 62 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s ⁻¹ e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s ⁻¹ a 100 mV.s ⁻¹ para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(ampy)].	133
Figura 63 - Gráfico de V ^{1/2} versus I _{pa} para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(ampy)].	133
Figura 64 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s ⁻¹ e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s ⁻¹ a 100 mV.s ⁻¹ para o complexo trans-[RuCl ₂ (POP)(en)].	134
Figura 65 - Gráfico de V ^{1/2} versus I _{pa} para o complexo trans-[RuCl ₂ (POP)(en)].	134
Figura 66 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s ⁻¹ e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s ⁻¹ a 100 mV.s ⁻¹ para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(bipy)].	135
Figura 67 - Gráfico de V ^{1/2} versus I _{pa} para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(bipy)].	135
Figura 68 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s ⁻¹ e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s ⁻¹ a 100 mV.s ⁻¹ para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(fen)].	136
Figura 69 - Gráfico de V ^{1/2} versus I _{pa} para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(fen)].	136
Figura 70 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s ⁻¹ e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s ⁻¹ a 100 mV.s ⁻¹ para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(MeObipy)].	137
Figura 71 - Gráfico de V ^{1/2} versus I _{pa} para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(MeObipy)].	137
Figura 72 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s ⁻¹ e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s ⁻¹ a 100 mV.s ⁻¹ para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(Mebipy)].	138
Figura 73 - Gráfico de V ^{1/2} versus I _{pa} para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(Mebipy)].	138
Figura 74 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s ⁻¹ e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s ⁻¹ a 100 mV.s ⁻¹ para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(tetrafen)].	139

Figura 75 - Gráfico de $V^{1/2}$ versus I_{pa} para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(tetrafen)].	139
Figura 76 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s ⁻¹ e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s ⁻¹ a 100 mV.s ⁻¹ para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(P{p-metoxi}3)].	140
Figura 77 - Gráfico de $V^{1/2}$ versus I_{pa} para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(P{p-metoxi}3)].	140
Figura 78 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s ⁻¹ e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s ⁻¹ a 100 mV.s ⁻¹ para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(p-fluor)].	141
Figura 79 - Gráfico de $V^{1/2}$ versus I_{pa} para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(p-fluor)].	141
Figura 80 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s ⁻¹ e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s ⁻¹ a 100 mV.s ⁻¹ para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(PPh ₃)].	142
Figura 81 - Gráfico de $V^{1/2}$ versus I_{pa} para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(PPh ₃)].	142
Figura 82 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s ⁻¹ e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s ⁻¹ a 100 mV.s ⁻¹ para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP){p-tol ₃ }].	143
Figura 83 - Gráfico de $V^{1/2}$ versus I_{pa} para o complexo cis-[RuCl ₂ (POP)(p-tol)].	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de deslocamentos químicos de fósforo e os respectivos valores de constante de acoplamento para os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PR}_3)]$	59
Tabela 2 - Distâncias de ligações selecionadas para o complexo complexo mer- $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{P}\{\text{p-tol}\}_3)]$	61
Tabela 3 - Deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio orto em relação à substituição nos anéis dos ligantes PR_3	62
Tabela 4 - Valores de pico anódico (E_{pa}), pico catódico (E_{pc}), diferença entre os valores de pico anódico e catódico, $E_{1/2}$, razão entre I_{pa} e I_{pc} e valor de R^2	65
Tabela 5 - Principais distancias selecionadas de ligação do complexo cis- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{P-P})]$	70
Tabela 6 - Valores de pKa dos respectivos ligantes N-N, deslocamentos químicos de rmn de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, distâncias Ru-P (P trans a N) e ângulos de ligação P-Ru-P.	72
Tabela 7 - Principais distâncias selecionadas de ligação do complexo trans- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{en})]$	77
Tabela 8 - Principais distâncias selecionadas de ligação do complexo cis- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{ampy})]$	79
Tabela 9 - Principais distâncias selecionadas de ligação do complexo cis- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{Mebipy})]$	80
Tabela 10 - Principais distâncias selecionadas de ligação do complexo cis- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{MeObipy})]$	81
Tabela 11 - Principais distâncias selecionadas de ligação do complexo cis- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{fen})]$	82
Tabela 12 - Principais distâncias selecionadas de ligação do complexo cis- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{tetrafenfen})]$	83
Tabela 13 – Ângulos de ligação P-Ru-P e os desvios do ângulo de quelato natural do ligante DPEphos.	84
Tabela 14 - Deslocamentos químicos para os hidrogênios alfa piridínicos para a série $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ – N-N = bipy, Mebipy, MeObipy, fen e ampy.	84
Tabela 15 - Valores de (E_{pa}), pico catódico (E_{pc}), ΔE_p , $E_{1/2}$, razão entre I_{pa} e I_{pc} e valor de R^2 para os complexos da série $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$	88

Tabela 16 – Valores de $E_{1/2}$ dos complexos e de pKa dos ligantes N-N para os complexos da série $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$	89
Tabela 17 - Principais distancias selecionadas de ligação do complexo cis- $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P-P})(\text{bipy})](\text{PF}_6)$	92
Tabela 18 - Principais distancias selecionadas de ligação do complexo trans- $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P-O-P})(\text{P}\{\text{p-metoxi}\}_3)(\text{PF}_6)$	95
Tabela 19 - Reações de transferência de hidrogênio de cetonas p-substituídas utilizando os compostos $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{ampy})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{POP})(\text{en})]$	100
Tabela 20 - Reações de transferência de hidrogênio na redução da acetofenona para a série de compostos N-N.....	100
Tabela 21 - Reações de transferência de hidrogênio de cetonas p-substituídas utilizando os compostos carbonílicos isolados.	101
Tabela 22 - Distâncias de ligação para o complexo cis- $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{P-P})(\text{MeObipy})]$	103
Tabela 23 - Valores de comprimento selecionados para o complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})](\text{Cl})_2$	110
Tabela 24 - Valores de ângulos de ligação selecionados para o complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$	111
Tabela 25 - Valores de comprimento selecionados para o complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{P}\{\text{p-tol}\}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$	112
Tabela 26 - Valores de ângulos de ligação selecionados para o complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{P}\{\text{p-tol}\}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$	112
Tabela 27 - Resultados obtidos de MIC ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) utilizando cepas de bactérias Gram-positivas.	115
Tabela 28 - Resultados obtidos de MIC ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) utilizando cepas de bactérias Gram-negativas.....	117
Tabela 29 - Dados do refinamento da estrutura do complexo mer- $[\text{RuCl}_2(\kappa^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{p-tol}_3)]$	130
Tabela 30- Dados cristalográficos para o complexo trans- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{en})]$...	131
Tabela 31 - Dados cristalográficos para o complexo cis- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{Mebipy})]$	131
Tabela 32- Dados cristalográficos para o complexo cis- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{fen})]$	132

LISTA DE ABREVIATURAS

°C - Graus Celsius

^1H - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo
desacoplada de hidrogênio

Å - Angstrom, 10^{-8} cm

ampy - 2-aminometilpiridina

bipy - 2,2'-bipiridina

bipy - 2,2'-bipiridina

c, t - cis e trans respectivamente

cis - Referente ao isômero de posição cis de um composto

cm^{-1} - Unidade para número de onda

DCM - Diclorometano

DPEphos - Bis-[2-(difenilfosfina)fenil]éter

dppe - bis(difenilfosfina)etano

$E_{1/2}$ - Potencial de meia onda

en – etilenodiamina

fen - 1,10-fenantrolina

HMBC - Heteronuclear Multiple Bond Coherence

I_{pa} - Corrente de pico anódico

I_{pc} - Corrente de pico catódico

IV - Infravermelho

J - Constante de acoplamento

KBr - Brometo de potássio

Mebipy - 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina

MeObipy - 4,4'-dimetóxi-2,2'-bipiridina

MeOH - Metanol

mer - Isômero meridional

M-P - Ligação entre um átomo de metal - fósforo

N-N - Ligante N-heterocíclico bidentado genérico

$\text{P}\{p\text{-fluor}\}_3$ - tri-*p*-fluorfenilfosfina

$\text{P}\{p\text{-metoxi}\}_3$ - tri-*p*-metoxifenilfosfina

$\text{P}\{p\text{-tol}\}_3$ - tri-*p*-toluifosfina

Ph - fenil, C_6H_5

P-P - Bifosfina

PPh₃ - Trifenilfosfina

PTBA - Perclorato de tetrabutilamônio

py - piridina

RMN - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

tetrafen - 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina

trans - Referente ao isômero de posição trans de um composto

tren - tris(2-aminoetil)amina

V - Volts

δ - Deslocamento químico

ν_{as} - Estiramento assimétrico

ν_s - Estiramento simétrico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
1.1 LIGANTES FOSFÍNICOS	20
1.1.1 PROPRIEDADES DOS COMPLEXOS FOSFÍNICOS	25
1.1.2 PARÂMETROS ELETRÔNICOS	25
1.1.3 PARÂMETROS ESTÉRICOS	27
1.1.4 EFEITOS DE ÂNGULO DE MORDIDA	29
1.1.5 EFEITOS ELETRÔNICOS NO ÂNGULO DE MORDIDA	31
1.2 RMN de ^{31}P	33
1.3 RMN DINÂMICO	35
1.4 REAÇÕES CATALÍTICAS DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO	37
1.4.1 MECANISMOS DAS REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO: A FORMAÇÃO DE UM COMPLEXO HIDRETO	39
1.5 Complexos com atividade antimicrobiana	40
2. OBJETIVOS	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 REAGENTES QUÍMICOS E INSTRUMENTAÇÃO	44
3.1.2 MONÓXIDO DE CARBONO	44
3.1.3 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	44
3.1.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	44
3.1.5 CROMATOGRAFIA GASOSA	44
3.1.6 ANÁLISE ELEMENTAR	45
3.1.7 REAÇÕES CATALÍTICAS DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO	45
3.1.8 ENSAIOS ANTIBACTERIANOS	45
3.2 PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS PRECURSORES	48
3.2.1 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ [113]	48
3.2.3 <i>trans,trans,trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{dmf})(\text{PPh}_3)_2]$ e <i>trans,trans,trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{dmf})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)_2]$ [114]	48
3.2.4 <i>trans, mer</i> - $[\text{RuCl}_2(\kappa^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{PPh}_3)]$ [67] e <i>trans, mer</i> - $[\text{RuCl}_2(\kappa^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)]$	49

3.2.5 <i>cis,cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (ampy)] [115].....	49
3.2.6 [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEphos)(PPh ₃)](PF ₆).....	49
4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS.....	50
4.1 <i>cis,cis</i> -[RuCl ₂ (DPEphos)(N-N)] – N-N = bipy, Me-bipy, MeO-bipy, fen, tetrametilfen e <i>trans,trans</i> -[RuCl ₂ (DPEphos)(N-N)] – N-N = en.....	50
4.1.1 <i>cis,cis</i> -[RuCl ₂ (DPEphos)(N-N)].....	50
4.1.2 <i>cis,cis</i> -[RuCl ₂ (DPEphos)(Mebipy)].....	50
4.1.3 <i>cis,cis</i> -[RuCl ₂ (DPEphos)(MeObipy)].....	50
4.1.4 <i>cis,cis</i> -[RuCl ₂ (DPEphos)(fen)].....	51
4.1.5 <i>cis,cis</i> -[RuCl ₂ (DPEphos)(tetraMefen)].....	51
4.1.6 <i>cis,cis</i> -[RuCl ₂ (DPEphos)(ampy)].....	51
4.1.7 <i>trans,trans</i> -[RuCl ₂ (DPEphos)(en)].....	52
4.2.1 <i>trans, mer</i> -[RuCl ₂ (κ^3 -P,P,O-DPEphos)(<i>p</i> -MeO)].....	52
4.2.2 <i>trans, mer</i> -[RuCl ₂ (κ^3 -P,P,O-DPEphos)(P{ <i>p</i> -tol} ₃)].....	52
4.2.3 <i>trans, mer</i> -[RuCl ₂ (κ^3 -P,P,O-DPEphos)(<i>p</i> -flúor)].....	53
4.3 [RuCl ₂ (DPEphos)(N-N)] N-N = bipy, metilbipy, fen e <i>trans,mer</i> -[RuCl ₂ (κ^3 -P,P,O-DPEphos)(PPh ₃)] – REATIVIDADE COM CO.....	53
4.3.1 SÉRIE [RuCl(CO)(DPEphos)(N-N)](PF ₆).....	54
4.3.1.1 [RuCl(CO)(DPEphos)(bipy)](PF ₆).....	54
4.3.1.2 [RuCl(CO)(DPEphos)(N-N)](PF ₆) – N-N = Mebipy.....	54
4.3.1.3 [RuCl(CO)(DPEphos)(N-N)](PF ₆) – N-N = fen.....	54
4.3.1.4 [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEphos)(<i>p</i> -MeO)](PF ₆).....	54
4.4 SÉRIE DE COMPOSTOS CONTENDO O LIGANTE TREN - N,N-bis(2-aminoetil)etano-1,2-diamina.....	55
4.4.1 <i>p,t</i> -[Ru(CO)(PPh ₃)(tren)]Cl ₂	55
4.4.2 <i>p,t</i> -[Ru(CO)(P{ <i>p</i> -tol} ₃)(tren)]Cl ₂	55
5 FLUXOGRAMA DAS SÍNTESES.....	56
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DA SÉRIE <i>mer</i> -[RuCl ₂ (P-O-P)(PR ₃)] 57	

6.1.1 ESPECTROSCOPIA DE RMN DE FÓSFORO E DE HIDROGÊNIO	57
6.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	59
6.1.3 RMN DE HIDROGÊNIO	62
6.1.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA	62
6.1.5 REATIVIDADE DO COMPLEXO PRECURSOR <i>mer</i> -[RuCl ₂ (P-O-P)(PPh ₃)] FRENTE À MOLÉCULA DE CO	67
6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DA SÉRIE [RuCl ₂ (P-P)(N-N)]	71
6.2.1 ESPECTROSCOPIA DE RMN DE FÓSFORO	71
6.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	76
6.2.3 Análise de RMN de ¹ H e correlação a longa distância HMBC	84
6.4.1 REATIVIDADE DOS COMPLEXOS CONTENDO LIGANTES N-N DOADORES COM CO	90
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	92
6.4.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA OS COMPLEXOS SUBMETIDOS A ATMOSFERA DE CO	93
6.5 Síntese e caracterização do complexo <i>trans</i> -[RuCl(CO)(P-O-P)(P(<i>p</i> -metoxi) ₃)](PF ₆)	94
7 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA PARA OS COMPLEXOS CONTENDO LIGANTES N-N DOADORES	98
7.1 FORMAÇÃO DO COMPLEXO HIDRETO E DISCUSSÃO DO MECANISMO .	101
8 SÍNTESE E ENSAIOS ANTIBACTERIANOS DOS COMPLEXOS DA SÉRIE [Ru(CO)(PR ₃)(tren)]Cl ₂	107
9 CONCLUSÃO	119
REFERÊNCIAS	120
10 APÊNDICE	130

1. INTRODUÇÃO

1.1 LIGANTES FOSFÍNICOS

Desde os trabalhos realizados por Werner [1], o acúmulo de conhecimento sobre a química de complexos de metais de transição resultou em um aumento na aplicação desses compostos em catálise homogênea, tornando a química organometálica uma ferramenta fundamental em síntese [2].

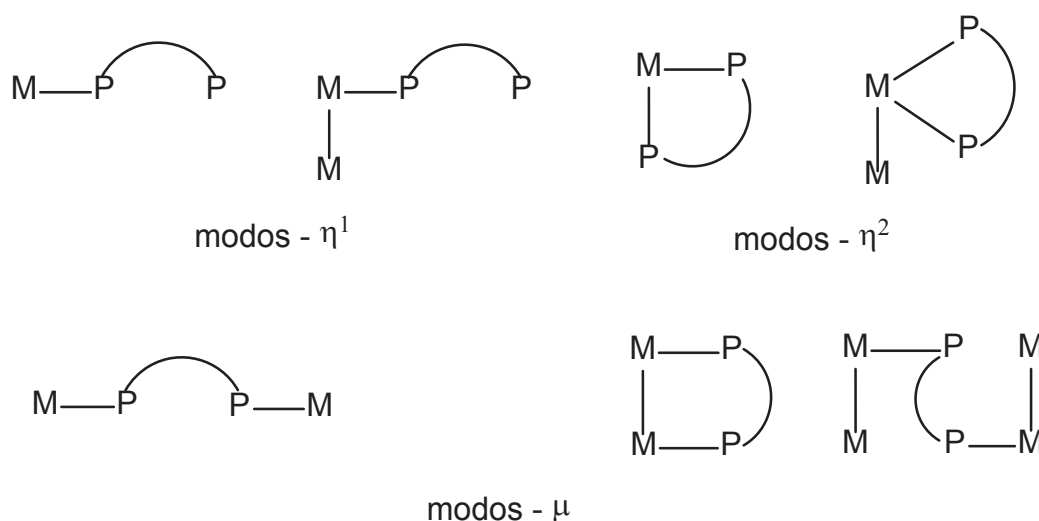
Significativamente, ligantes contendo fósforo como átomos doadores em complexos metálicos, têm desempenhado um papel destacável no campo da catálise. Tão grande é a importância desses ligantes atualmente, que seu uso é muito comum em pesquisa acadêmica e se estende até a produção em larga escala de produtos químicos importantes [2-8]. Historicamente, um dos primeiros exemplos que chamou a atenção e que inaugura o campo de pesquisa que utiliza ligantes fosfínicos em compostos de coordenação para utilização em catálise, foi relatado por Reppe em 1948 [9]. Os complexos de níquel utilizados por ele contendo trifenilfosfina $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ apresentaram desempenho excelente na produção de ésteres acrílicos e polimerização de olefinas e acetilenos. [3]

Com o passar do tempo e com um volume muito grande de trabalhos publicados, surge então uma diversidade surpreendente de tipos e estruturas de ligantes fosfínicos na literatura: ligantes mono-, bi- e polidentados, ligantes contendo somente o fósforo como átomo doador ou ligantes híbridos (P/N ou P/O) [10-11], quirais ou aquirais. [12-13]

Dentre essa grande variedade de ligantes que contém fósforo como átomo doador, as bifosfinas têm importância destacável, pois agregam as propriedades intrínsecas das monofosfinas com a diversidade de modos de coordenação. [3]

Em geral, bifosfinas podem coordenar-se formando complexos mono-, bi- ou polimetálicos, através dos modos de coordenação monodentado (η^1 -), quelante (η^2 -), bem como em ponte (μ - $\eta^1 \eta^1$ -) (Figura 1).

Figura 1 - Possíveis modos de coordenação para um ligante bifosfínico [14].



A extensa variedade de ligantes é, em parte, consequência da expansão da pesquisa em química organometálica. Além disso, o desejo de modular as propriedades dos complexos, tal como desempenho catalítico, culminou em um aumento no número de novas fosfinas, com as mais diversas funcionalidades [13; 15-16-17-18].

Um impulso importante na aplicação de ligantes fosfínicos em catálise homogênea foi desencadeado pela descoberta do complexo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ por Wilkinson, na segunda metade de 1960, utilizado para hidrogenação de alquenos [19].

Pouco tempo depois, ligantes de fósforo mostraram-se muito eficazes na hidroformilação catalisada por complexos de ródio. Wilkinson et al. mostraram que complexos carbonílicos de ródio contendo alquifosfinas e arilfosfinas são ativos para a hidroformilação de alcenos sob condições de 70°C e 100 bar [20]. Na mesma época, pesquisadores da Union Carbide Corporation descobriram que ligantes fosfitos ($\text{P}\{\text{OR}\}_3$) são também muito eficazes para esta reação e que o desempenho do catalisador era fortemente dependente do tipo de fosfito [21].

Paralelamente à pesquisa no campo da catálise contendo ligantes fosfínicos monodentados, muitos grupos de pesquisa também se interessaram por ligantes bifosfínicos. [22-23]

É conhecido que ligantes bidentados levam ao aumento da estabilidade do complexos devido ao efeito do anel quelato, o qual tem um forte impacto sobre a química dos complexos formados [24]. Nesse contexto, a primeira síntese de bifosfina dppe (figura 2) foi relatada em 1959 [25] e em 1960 Chatt e Hieber [26-27] exploraram a química de coordenação de várias bifosfinas que possuem etano como ponte. Slaugh avaliou a utilização de dppe na hidroformilação catalisada por complexo de cobalto, o qual não resultou em alterações significativas no desempenho do catalisador em relação

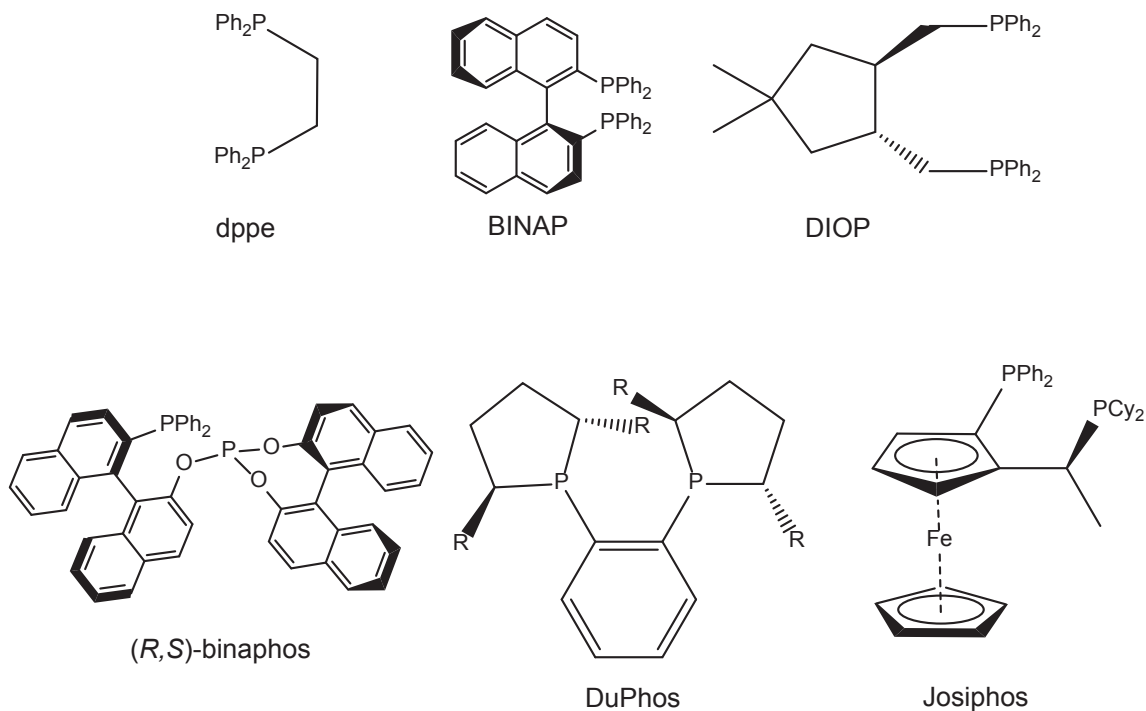
ao complexo de cobalto isento de fosfina. Um forte efeito benéfico decorrente da presença de ligantes bidentados foi descoberto por Keim e colegas de trabalho na Shell na década de 60. Ligantes híbridos bidentados contendo um átomo de oxigênio e um fósforo formam excelentes catalisadores de níquel para a oligomerização de etileno [28].

Em 1966, Iwamoto e Yuguchi descreveram os resultados de obtenção de catalisadores utilizando uma gama de ligantes bifosfínicos com diferentes comprimentos de ponte e precursores de ferro e cobalto. [29]. Porém, em alguns casos, como na co-dimerização de butadieno e eteno, a atividade dos catalisadores contendo dppe em vez de PPh_3 foi reduzido devido ao forte poder quelante da bifosfina, evidenciando o impacto causado pela presença de um ligante bidentado na química do complexo formado.

A hidrogenação assimétrica é indiscutivelmente um dos campos mais bem explorados mostrando amplo uso de bifosfinas [30]. Em 1971, Kagan relatou o uso de DIOP (Figura 2) com ródio para hidrogenação de N-acetilfenilalanina [31-32]. Esta indicação de melhor desempenho de ligantes bidentados em comparação com monodentados foi logo seguida pela publicação de Knowles no qual mostrou que a bifosfina quiral DiPAMP levou a excelentes enantiosseletividades em comparação aos ligantes monodentados CAMP e PAMP [33-34]. Esta descoberta conduziu às primeiras aplicações industriais de fosfinas bidentadas na produção de L-DOPA pela hidrogenação assimétrica de um alceno [7] [35].

Exemplos de outros ligantes importantes e de destaque na química de coordenação utilizados com sucesso em catálise homogênea foram introduzidos por Noyori (BINAP) [36], Burk (DuPHOS) [37], Takaya (BINAPHOS) [38] e ligantes à base de ferroceno (Josiphos) introduzido por Togni [39] (Figura 2).

Figura 2 - Estruturas de ligantes bifosfínicos dppe, BINAP, DIOP, BINAPHOS, DuPhos e Josiphos. [40]



Ao conceber um novo catalisador, a escolha do metal é, naturalmente, de extrema importância. Esta escolha é geralmente ditada pela reação catalítica prevista e com base no conhecimento pré-existente ou por tentativa e erro.

O próximo passo, de um modo geral, é ajustar a reatividade do metal através da adição de ligantes. Não é de surpreender que a natureza do átomo doador é, de certa maneira, o principal elemento que influencia a reatividade do metal. As propriedades π doadoras e σ aceitadoras do metal, bem como o impedimento estérico sobre o metal (grupos substituintes ligados ao fósforo), influenciam fortemente o desempenho do catalisador. Tais propriedades dos metais podem ser exploradas em conjunto com as diferentes propriedades dos ligantes.

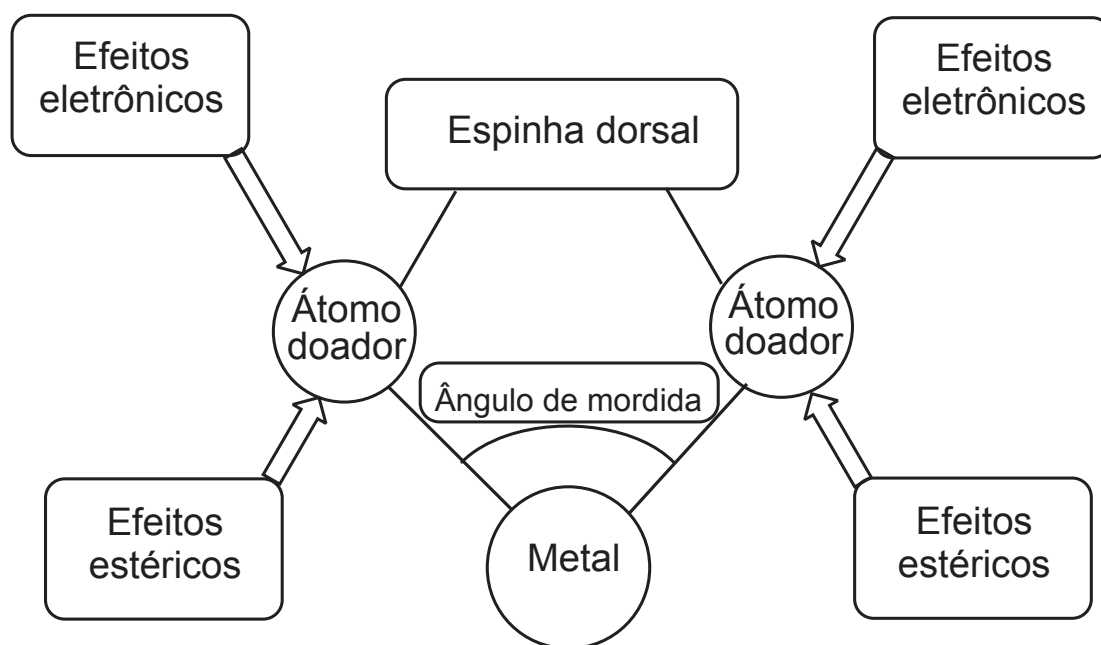
No caso de ligantes bidentados, o ângulo de mordida, expresso em termos do ângulo L-M-L do anel quelato, também exerce influência sobre as propriedades estéricas e eletrônicas do complexo [41] (Figura 3). A Figura 3 ilustra quais os pontos mais importantes de variação que devem ser considerados no projeto de novos catalisadores contendo ligantes bidentados.

Além dos grupos substituintes ligados diretamente aos átomos doadores, os quais influenciam de alguma forma (grupos mais ou menos eletronegativos) a força da doação σ , a espinha dorsal, ou ponte, também pode influenciar essa propriedade, além de direcionar o ângulo de mordida quando esses formam anéis quelatos.

Em outros casos possuir um heteroátomo como doador, como o oxigênio, no caso de ligantes tridentados, também chamados de ligantes pinça (figura 7).

O espaço ocupado em torno do centro metálico, ou impedimento estérico, também é uma propriedade muito importante que os grupos substituintes agregam aos ligantes.

Figura 3 - Sistematização dos diferentes efeitos que devem ser considerados para um ligante bidentado. [3]



Considera-se como ponto chave na química dos complexos fosfínicos de metais de transição o estudo sistemático das propriedades dos ligantes fosfínicos feitos por Tolman, que conduziu à primeira descrição das propriedades eletrônicas e estéricas dos ligantes fosfínicos, com ênfase nas propriedades de compostos organometálicos e em catálise homogênea [42].

Os parâmetros que envolvem as interações do ligante com o metal são a base para uma abordagem racional no desenvolvimento de catalisadores. A quantificação das contribuições estéricas e eletrônicas dos ligantes em complexos fosfínicos têm contribuído para a descoberta de catalisadores mais robustos e eficientes.

1.1.1 PROPRIEDADES DOS COMPLEXOS FOSFÍNICOS

A busca pela influência da presença do fósforo em complexos utilizados em catálise levou a muitas tentativas para quantificar os fatores que influenciam a ligação desses ligantes com metais de transição e a reatividade dos complexos formados. A fim de racionalizar a reatividade, vários parâmetros quantitativos foram desenvolvidos. Uma forma é utilizar os resultados catalíticos e relacionar atividade em função da estrutura dos ligantes, por exemplo tamanho do ângulo da mordida, impedimento estérico, contribuição dos fatores eletrônicos (acidez π e capacidade de doação σ) e assim por diante. Intrinsecamente é difícil mudar um parâmetro, sem afetar os outros; no entanto, a quantificação e manipulação de parâmetros do ligante são, sem dúvida uma das principais ferramentas de análise e desenvolvimento de novos ligantes. A seguir são apresentados alguns parâmetros intrínsecos dos ligantes fosfínicos.

1.1.2 PARÂMETROS ELETRÔNICOS

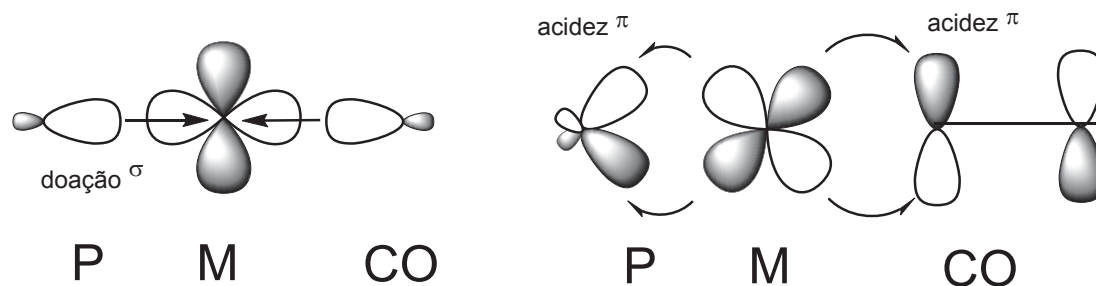
As propriedades eletrônicas dos ligantes fosfínicos têm sido estudadas utilizando uma variedade de métodos.

Uma abordagem é a utilização de complexos de ligantes mistos e avaliar a resposta dos outros ligantes sobre alterações eletrônicas no centro metálico provocada pelo ligante fosfínico.

Tolman mostrou que frequências de estiramento da ligação CO do ligante carbonil é influenciada pelas propriedades eletrônicas dos ligantes de fósforo [43]. A frequência do estiramento ν_{CO} é de 2056,1 cm^{-1} quando o ligante fosfínico é tri-*t*-butilfosfina, o ligante mais básico na série. Mas quando o ligante é o PF_3 , o valor de estiramento ν_{CO} é de 2110,8 cm^{-1} . Esta abordagem conduz, de uma certa forma, a uma medida da capacidade doadora da fosfina. No entanto, muitas vezes é necessário considerar as propriedades eletrônicas das fosfinas como provenientes das contribuições basicidade σ e acidez π .

A doação σ é a capacidade doadora de elétrons pelo par isolado do fósforo em direção ao orbital vazio do metal; enquanto que a acidez π se refere à capacidade de aceitação de densidade eletrônica dos orbitais do metal cheios (Figura 4). Quais orbitais do ligante vazios estão envolvidos na retroligação ainda é uma questão de debate, mas a visão predominante atual é que ocorra a partir dos orbitais d do metal para as orbitais σ^* do ligante de fósforo [44-45].

Figura 4 – Representação da doação σ (esquerda) e retroligação π (direita) em uma ligação P-M-CO em um complexo fosfinico contendo ligante carbonil.



A separação desses dois parâmetros eletrônicos correlacionados não é trivial, e vários estudos têm sido dedicados a este [46]. Como prótons não são capazes de realizar ou sofrer retroligação π , uma maneira de medir a capacidade de doação σ é através da acidez de Bronsted dos sais de fosfônio, que por conseguinte, o potencial doador de elétrons de fósforo pode ser estimado através dos seus valores de pK_a .

Drago postulou que doação σ em si pode ser mais complicada e deve ser definida por dois parâmetros E_B e C_B , representando as contribuições eletrostáticas e covalentes com a reatividade das fosfinas [47-48]. Brevemente, o modelo de Drago baseia-se nas entalpias de formação de aduto entre um fósforo doador σ e um número de diferentes aceitadores em solventes que possuem fraco poder de solvatação.

O desenvolvimento de uma medida quantitativa para a acidez π de ligantes de fósforo também provou ser difícil. Graham discutiu a utilização de frequências de estiramento de ligação CO em complexos octaédricos $[ML(CO)_5]$ para a separação dos efeitos de doação σ e acidez π [49]. Ele argumentou que a capacidade de retroligação π do ligante L deve afetar principalmente a frequência de estiramento do ligante monóxido de carbono *trans* a L, competindo pela densidade eletrônica dos orbitais d do metal de simetria correta, que são usados na doação M-CO (Figura 4). Em contraste, a propriedade de doação σ do ligante L iria afetar as frequências de estiramento de ambos ligantes monóxidos de carbono *cis* e *trans* a L de um modo semelhante.

Um dos estudos mais abrangentes dos efeitos dos ligantes, conhecidos como análise quantitativa dos efeitos do ligante (Qale), foi descrito por Giering e Poe [50]. O modelo QALE baseia-se na análise de diversas propriedades físicas de complexos metálicos: ν_{CO} para $[(\eta^5cp)Fe(CO)(L)(COMe)]$, E^0 e H^0 para o par $[(\eta^5cp)Fe(CO)(L)(COMe)]^{+/0}$ (cp = ciclopentadienila), o valor de pK_a de HPR_3^+ e a energia de ionização do PR_3 . Giering mostrou que as propriedades eletrônicas de um ligante devem ser descritas por três parâmetros eletrônicos: sua capacidade de doação σ (χ_d), acidez π (π_p)

e o efeito arila (E_{ar}). Este último parâmetro acredita-se ser mais fundamental e não se limitando a arilfosfinas, mas o seu significado físico ainda não é claro [50].

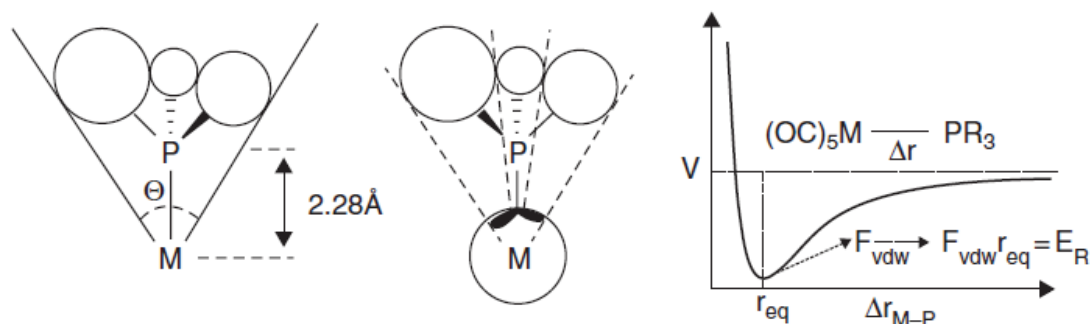
Métodos computacionais são uma ferramenta que oferecem uma excelente plataforma para estudar efeitos eletrônicos em complexos isolados e em algumas reações catalíticas [51-52]. Os efeitos de σ e π em complexos de metais de transição podem ser distinguidos com base na simetria dos orbitais envolvidos na ligação do metal e fósforo. Pacchioni et al. estudaram a interação de metal- PR_3 em vários complexos de paládio e encontraram apenas pequenas variações na força da doação σ de ligantes PR_3 , enquanto grandes diferenças de acidez π foram observadas [53]. Estudos computacionais por Branchadell revelaram um comportamento semelhante em complexos $[Fe(CO)_4PR_3]$ [54]. Com base nesses resultados, eles propuseram dividir ligantes doadores σ puros e ligantes doadores σ e aceptadores π . Landis et al. estudaram as energias de dissociação de ligação em complexos fosfínicos de ródio e mostraram que a importância relativa de doação σ e retrodoação π na ligação metal-fósforo é altamente dependente dos outros ligantes coordenados ao metal [55].

1.1.3 PARÂMETROS ESTÉRICOS

Vários parâmetros estéricos foram introduzidos complementares ao desenvolvimento de parâmetros eletrônicos. Um dos conceitos mais aplicados para quantificar o volume espacial ou impedimento estérico de monofosfinas é o ângulo de cone (θ) (Figura 5), que foi introduzido por Tolman [42]. A partir de um centro metálico localizado a 2,28 Å do átomo de fósforo do ligante (uma distância típica de ligação Ni-P), forma-se um cone que envolve todos os átomos do ligante (Figura 5). Geralmente, os ligantes não formam um cone perfeito tão comumente e vários ligantes coordenados ao centro metálico geram áreas impedidas não homogêneas.

Em muitos complexos quadrados planares, o somatório dos ângulos de cone individuais foi considerado muito alto. O crescente uso de métodos computacionais resultou em várias abordagens mais elaboradas para atenuar essas deficiências [56]. White et al. introduziram o conceito de ângulo sólido [57]. Com base em estruturas de cristais ou de estruturas calculadas, raios de van der Waals dos átomos dos ligantes são projetados sobre a superfície de van der Waals do centro metálico (Figura 5).

Figura 5 - Definição de ângulo de cone de Tolman (esquerda), [42] definição de ângulo sólido de White (centro) [58] e definição de energia de repulsão estérica de Brown (direita) [59].

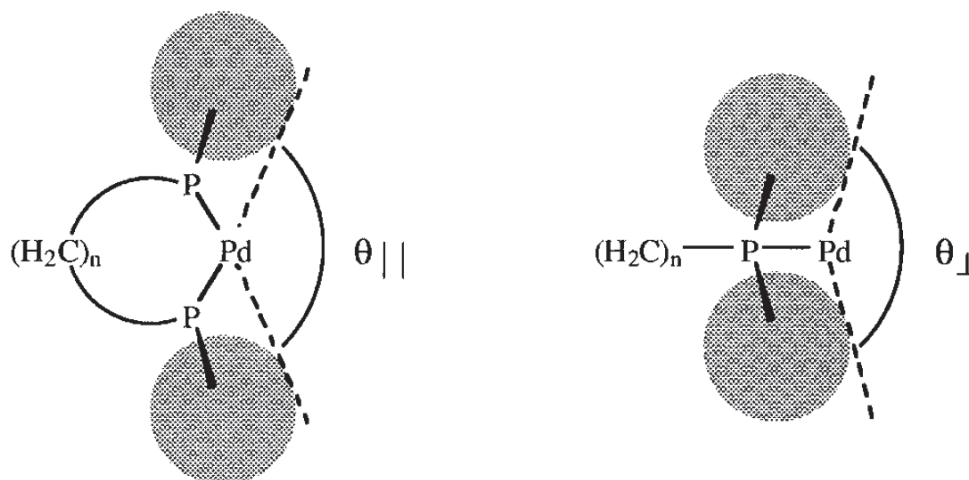


A maioria das medidas para o volume estérico são puramente geométricas, mas o significado físico real de impedimento estérico é uma energia repulsiva induzida entre os diferentes ligantes num complexo de metal de transição. Baseados neste contexto, Brown et al. definiram um parâmetro de energia de repulsão estérica, E_R , que se baseia em um modelo computacional de mecânica molecular em $[\text{CrL}(\text{CO})_5]$. [60]

A força repulsiva de van der Waals entre o complexo metálico e o ligante (F_{VDW}) é calculado a partir da estrutura otimizada de $[\text{CrL}(\text{CO})_5]$, variando a distância L-Cr (Figura 5). Este método tem uma vantagem sobre os métodos puramente baseados em ligantes, pois leva em consideração a conformação do ligante que melhor corresponde à conformação do conjunto nos complexos. Uma desvantagem é que é necessário o conhecimento de todas as constantes de força presentes no complexo.

Esses três métodos descritos acima não foram muito apropriados para avaliar os parâmetros estéricos para ligantes fosfínicos bidentados e então Barron et al. desenvolveram uma outra abordagem semi-quantitativa para descrever as propriedades estéricas de ligantes bidentados. O conceito de "ângulo de bolso" (figura 6) baseia-se em dados de raios x da estrutura cristalina de complexos bifosfínicos de paládio e estima o volume acessível ao centro metálico [61].

Figura 6 - Representação do ângulo de bolso paralelo (esquerda) e perpendicular (direita). [61]



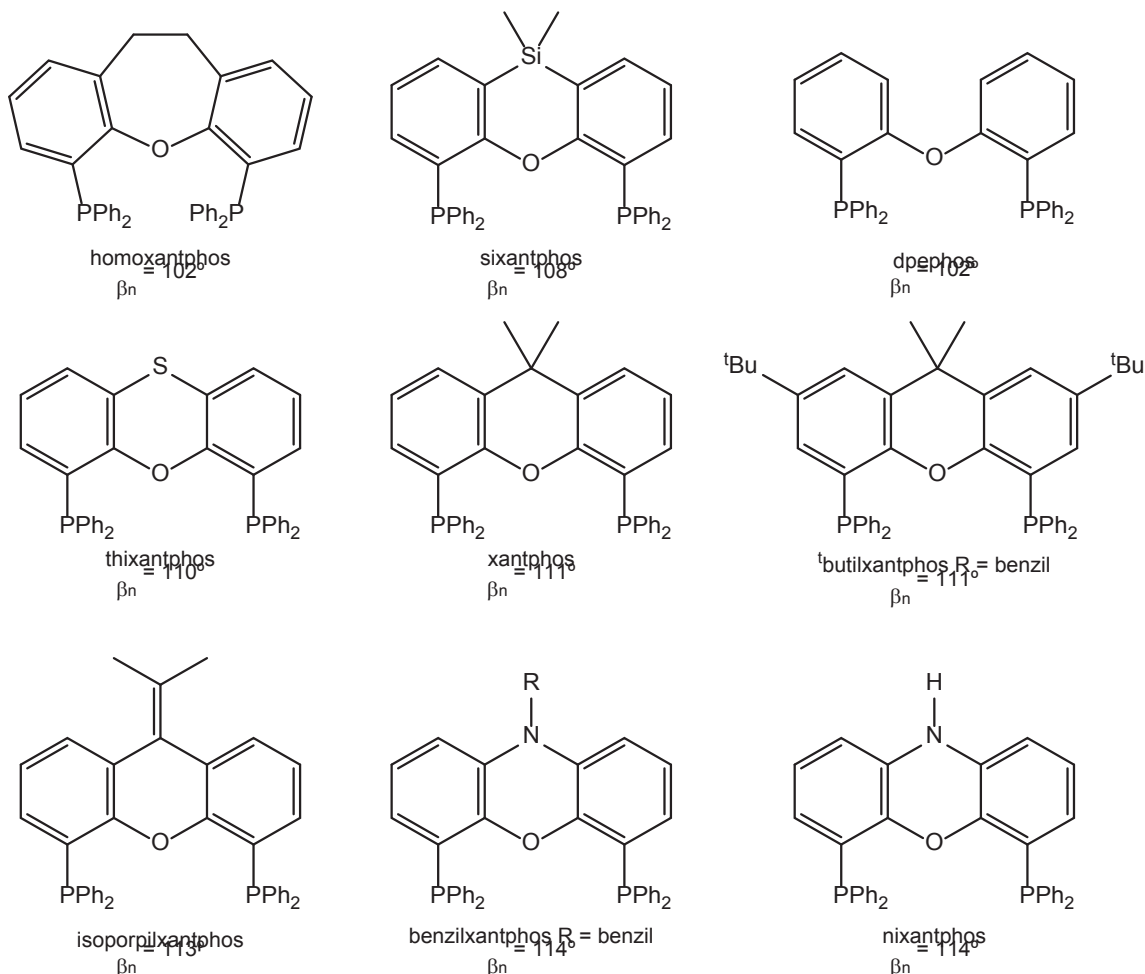
1.1.4 EFEITOS DE ÂNGULO DE MORDIDA

É senso comum que ligantes fosfínicos bidentados encontram ampla aplicação em reações catalíticas. Tais sistemas podem levar a um aumento da estabilidade e, muitas vezes um aumento da regio e estereo-seletividade. Existe uma classe de ligantes bifosfínicos com pontes contendo um átomo de oxigênio que pode atuar como um terceiro doador (figura 7).

O efeito quelante de ligantes bi- e tridentados reduz a tendência de dissociação do ligante durante o ciclo catalítico, resultando em catalisadores mais robustos sob condições muitas vezes agressivas. [62]

Próximo aos efeitos tradicionais estéricos e os eletrônicos causados pelos substituintes ligados ao centros de fósforo em ligantes monodentados, a distância de fósforo-fósforo em ligantes bidentados, induzida pela espinha dorsal, provou ser um parâmetro importante [63-64]. Na figura 7 estão representados alguns ligantes bifosfínicos e seus respectivos ângulos de quelato. Os ligantes tridentados à base de fósforo contendo duas fosfinas e um grupo doador central presente na ponte ou espinha dorsal, tornaram-se cada vez mais populares nos últimos anos. [65] Os ligantes contendo fósforo, como PPh_3 , dpmm e dppe, associados com Ru estão bem documentados. Mas a química do rutênio contendo bis (2-difenilfosfino) fenil)éter (DPEphos) e as respectivas capacidades de catalisar diferentes transformações químicas, não foi ainda tão explorada [66]. O flexibilidade da DPEphos que a ponte éter oferece, proporciona diferentes modos de coordenação e até pode ser considerado como um ligante hemilabil [67].

Figura 7 - Série de ligantes bifosfínicos e seus respectivos ângulos de quelato natural β_n . [3]



Para ser capaz de quantificar o efeito da tensão imposta pelos ligantes bidentados, Casey et. al desenvolveram o conceito de ângulo de mordida natural [68], como sendo o ângulo de quelato P-M-P preferido, determinado por restrições impostas apenas pelo ligante e não por ângulos de valência do metal. Esse parâmetro baseia-se em simples simulações mecânicos moleculares.

Semelhante ao conceito de ângulo de cone de Tolman, um átomo de metal é introduzido e está a ambos os átomos doadores de fósforo a uma distância de 2,315 Å. A função deste metal é assegurar para que a coordenação seja bidentada e preservada, permitindo que apenas as geometrias dos ligantes em que os átomos doadores têm a orientação correta, minimizando a energia de deformação do fragmento M(difosfina) com uma constante de força de flexão P-M-P de 0 kcal.mol⁻¹.rad⁻².

O resultado é um ângulo P-M-P puramente induzido pelo ligante que pode ser usado para comparar diferentes ligantes bidentados. Estes cálculos requerem conhecimento prévio das constantes de força restante do complexo, incluindo

constantes de força que descrevem estiramento M-P, deformação angular M-P-X e deformações de torção. Estes parâmetros são muitas vezes ignorados, e alterações nestes podem causar grandes diferenças nos ângulos de mordida naturais calculados. Apesar disso, o parâmetro ângulo de mordida natural tem sido correlacionada com sucesso com efeitos do ângulo de mordida em uma série de reações que envolvem complexos de metais de transição, incluindo os processos industrialmente importantes, tais como hidroformilação e hidroxycarbonilação catalisada por complexo de paládio. [69]

O ângulo da mordida do ligante afeta as propriedades do complexo de duas maneiras fundamentalmente diferentes; pelo efeito eletrônico no complexo metálico e através do impedimento estérico induzido pelo ligante [63-70]. Embora em algumas reações o efeito dominante tende a ser eletrônico, em outras reações o impedimento estérico do ligante bidentado determina o efeito global do ângulo mordida. Em muitas reações, no entanto, a origem física do efeito global do ângulo de mordida observado permanece obscura.

1.1.5 EFEITOS ELETRÔNICOS NO ÂNGULO DE MORDIDA

O termo eletrônico do efeito no ângulo de mordida refere-se às alterações eletrônicas causadas no centro metálico como uma função do ângulo de mordida natural do ligante. O estudo de Dierkes et. al introduziu o conceito de ângulo da mordida preferido [63]. O ângulo preferido é definido como a menor energia em um ângulo P-M-P do complexo metálico.

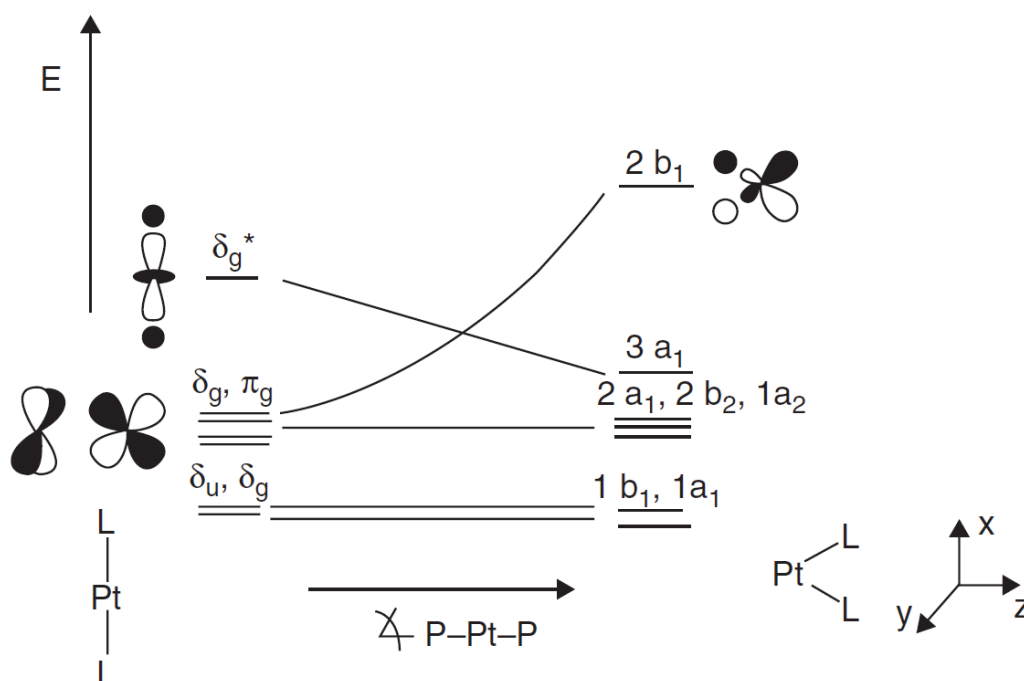
Em uma aproximação grosseira, ligantes que exibem um ângulo de mordida natural de cerca de 90° estabilizam complexos quadrados planares e octaédricos, ligantes que exibem um ângulo de mordida natural de cerca de 109° estabilizam complexos tetraédricos e ligantes que exibem ângulos de mordida natural em torno de 120° estabilizam complexos bipirâmides trigonais. No entanto, outros ligantes coordenados ao metal afetam o ângulo de mordida preferido.

Os desvios do ângulo de mordida natural induzido por um ligante bidentado leva à desestabilização eletrônica do complexo de metal e, conseqüentemente, à reatividades diferentes. Especialmente em reações em que a geometria no centro do metal altera durante a reação e grandes diferenças na reatividade e estabilidade termodinâmica relativa dos intermediários da reação são observados. A Figura 8 apresenta as mudanças nos orbitais associadas com a alteração do ângulo de L-Pt-L no fragmento PtL_2 [71]. Para $Pt(0)$, todos os orbitais d no centro metálico são preenchidos e a estabilização ótima do orbital é obtida em um ângulo de P-Pt-P de 180° .

Para Pt(II), apenas quatro orbitais d são preenchidos, resultando em um orbital $\delta^*/2b_1$ vazio. Consequentemente estabilização ótima para o centro Pt(II) é obtido para um ângulo de L-Pt-L de 90° .

Métodos teóricos foram utilizados para investigar os efeitos eletrônicos do ângulo de mordida em várias reações catalisadas. Thorn e Hoffman utilizaram cálculos de Huckel para mostrar que, para a migração de um hidreto de alcenoplatina, o ângulo da mordida do ligante espectador bifosfínico aumenta de 95° no reagente a 110° no estado de transição [72]. Eles argumentaram que ligantes com um ângulo de mordida natural de cerca de 110° estabiliza o estado de transição e desestabiliza o estado fundamental e, consequentemente, acelera a reação.

Figura 8 - Efeitos eletrônicos no ângulo de mordida em complexos de platina contendo ligantes bidentados predominantemente σ doadores. [3]



Efeitos eletrônicos no ângulo de mordida também têm sido observados em outros estudos experimentais. Dubois e colaboradores encontraram uma diminuição dos potenciais de meia onda de Ni(II/I) e Pd(II/0) em complexos quadrado planares do tipo $[M(\text{bifosfina})_2](\text{BF}_4)_2$, com um aumento do ângulo de mordida natural do ligante [73]. Do mesmo modo, a força de doação do hidreto no complexo $[M(\text{H})(\text{bifosfina})_2\text{X}]$ ($M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) diminuiu à medida que o ângulo natural de mordida aumenta do ligante bifosfínico [74] [75]. Ambas as observações foram atribuídas a uma distorção tetraédrica maior do produto onde há grandes ângulos de mordida dos ligantes. Além disso, Angelici

observou que a basicidade do complexo $[\text{Fe}(\text{bifosfina})(\text{CO})_3]$ diminui à medida que o ângulo da mordida do ligante bifosfínico aumenta [76], grandes ângulos de mordida dos ligantes favorecem a geometria bipirâmide trigonal do complexo sobre a geometria octaédrica.

1.2 RMN de ^{31}P

O fósforo, por ser um ligante macio, tem sido muitas vezes escolhido como átomo doador em ligantes coordenados a complexos metálicos. A compreensão dos efeitos desses ligantes sobre as propriedades dos complexos de metais de transição é devida ao avanço das técnicas de espectroscopia de RMN ^{31}P . Na realidade, os sucessos de ligantes fosfínicos na área de catálise homogênea pode muito bem ser devido, principalmente, a esta fácil análise estrutural (*in situ*) através da ressonância magnética nuclear.

Nos estudos de RMN de ^{31}P de complexos fosfínicos, os prótons são normalmente desacoplados para simplificar o espectro.[77]

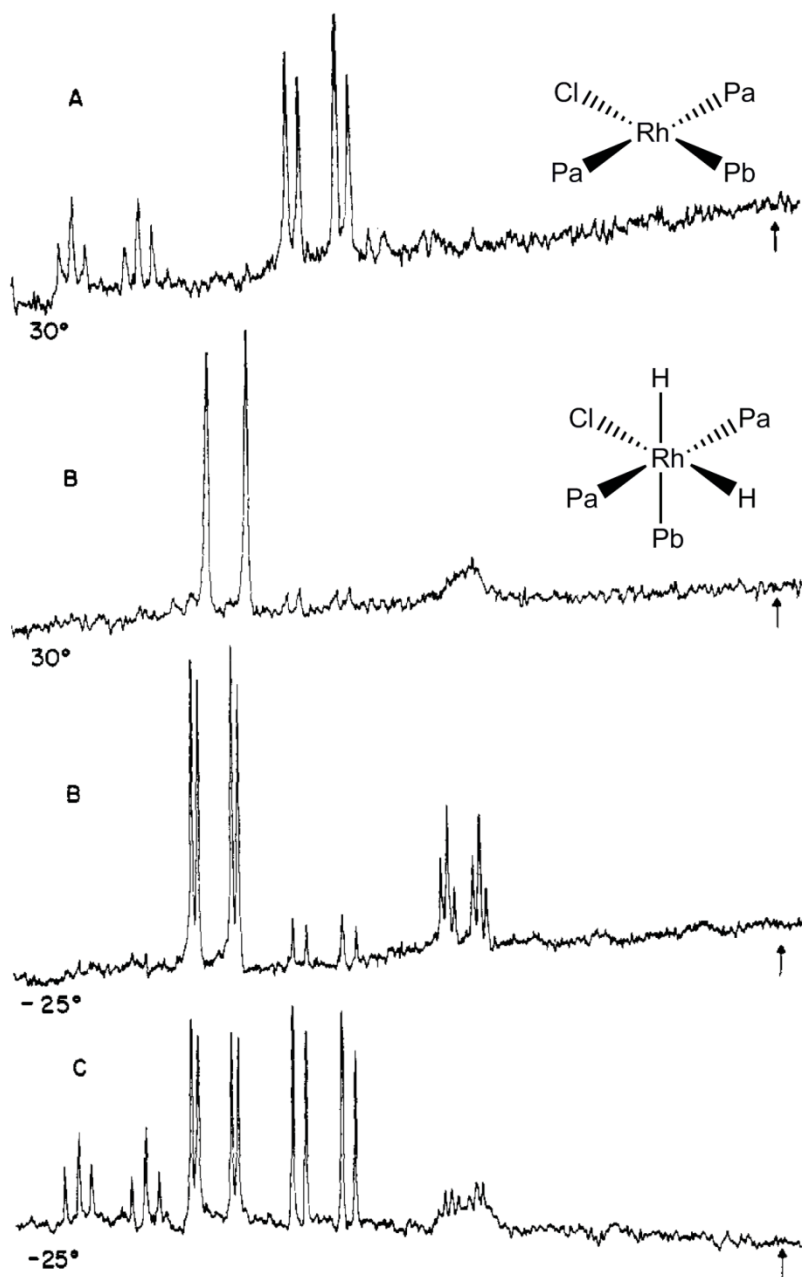
Diferentes tipos de ligantes normalmente revelam sinais com deslocamentos distintos e, por exemplo, fosfinas e fosfitos podem ser facilmente distinguidos.

Da mesma forma, ligantes coordenados a centros metálicos mostram grandes mudanças de deslocamentos químicos, em comparação aos respectivos ligantes livres. Isso é também muito útil na caracterização de complexos que contém bifosfinas e também é possível discernir se o fósforo é parte de um anel quelato de quatro, cinco, ou anel de seis membros. Isso pode ser explicado pelo simples fato de que o tamanho do anel afeta a hibridização do átomo de fósforo.[10]

Na tentativa de entender o mecanismo de hidrogenação, Tolman [78] explorou a técnica de RMN de ^{31}P (Figura 9) com o complexo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$.

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ desse complexo em solução revelou dois conjuntos de sinais de fósforo não equivalentes e que apresentam uma proporção de 2:1, P_a e P_b , respectivamente. Os dois conjuntos de sinais de fósforo apresentam constante de acoplamento $^1J_{(\text{Rh-P})}$ com Rh ($I = \frac{1}{2}$, com 100% de abundância) e constante de acoplamento $^2J_{(\text{P-P})}$ com valor menor.

Figura 9 – Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o complexo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$: (a) dissolvido em CH_2Cl_2 ; (b) após adição de H_2 a 30°C ; (b') após adição de H_2 e resfriado a -25°C ; (c) solução submetida a N_2 . [79]



Com adição de H_2 ao sistema (espectro B), o material de partida quase desaparece e é substituído por uma nova espécie em que apenas P_a mostra acoplamento mensurável com Rh e P_b apresenta um sinal alargado. Baixando-se a temperatura a -25°C , há uma diminuição na velocidade de troca e então é possível observar os acoplamentos $^2J_{(\text{P-P})}$. No espectro B, P_a mantém acoplamento com Rh e obviamente se mantém coordenado ao Rh, enquanto P_b não. A mudança de B para B'

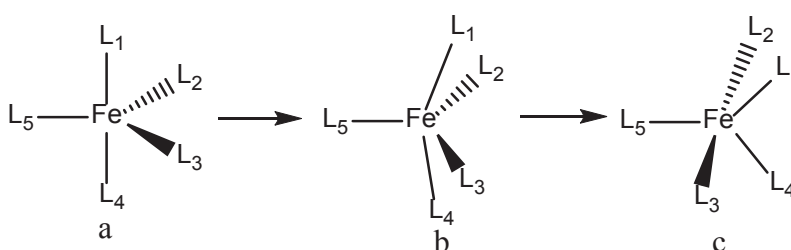
é o resultado da dissociação de P_b à uma taxa que é lenta em -25°C , mas comparável à escala de tempo da RMN a 30°C . A razão para a perda do acoplamento é que os núcleos devem manter-se junto durante a fluxionalidade e manter seus acoplamentos, mas com a troca rápida de ambiente químico, têm-se a divisão de PR_3 entre os centros de Rh. Passando-se N_2 através da solução há uma reversão da reação e então resulta em uma mistura (figura 10) das espécies a e b (espectro C).

1.3 RMN DINÂMICO

Quando espécies organometálicas apresentam menos sinais de ressonância do que deveria aparecer a partir das suas estruturas, a fluxionalidade molecular ou a dinâmica molecular pode ser a causa. Se os núcleos em pauta experimentam diferentes ambientes químicos, através de troca, em uma taxa muito mais rápida do que a escala de tempo de RMN (10^{-1} - 10^{-6} s), então uma média dos sinais de ressonância aparecem. [80] Por exemplo, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ revela sinal de ressonância único de carbono a 25°C , e o seu espectro vibracional na região do infravermelho, com a escala de tempo muito mais rápida, indica uma estrutura com dois tipos de carbono.

Os ligantes CO meridionais e axiais trocam facilmente pelo mecanismo de pseudo-rotação de Berry [81] (Figura 10). Os Ligantes L_1 e L_4 , tornam-se equivalentes aos ligantes L_2 , L_3 e L_5 no intermediário b, e tornam-se equatoriais em c.

Figura 10 - Representação de pseudo-rotação de Berry no complexo $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. [82]



Muitas vezes a troca acontece em velocidades que são comparáveis com a escala de tempo da técnica de RMN. Quando isso acontece, é possível baixar a velocidade de troca resfriando a amostra, a uma temperatura limite, até que torna-se possível observar sinais definidos. De outra forma, se atingir a temperatura em que a troca é muito rápida, o espectro resultante será a média total das espécies envolvidas. Entre esses limites, observa-se sinais alargados.

Na Figura 11 está ilustrada uma sequência de espectros de uma mesma amostra. Primeiramente há dois sinais bem definidos quando a amostra é submetida à baixa temperatura (Figura 11a).

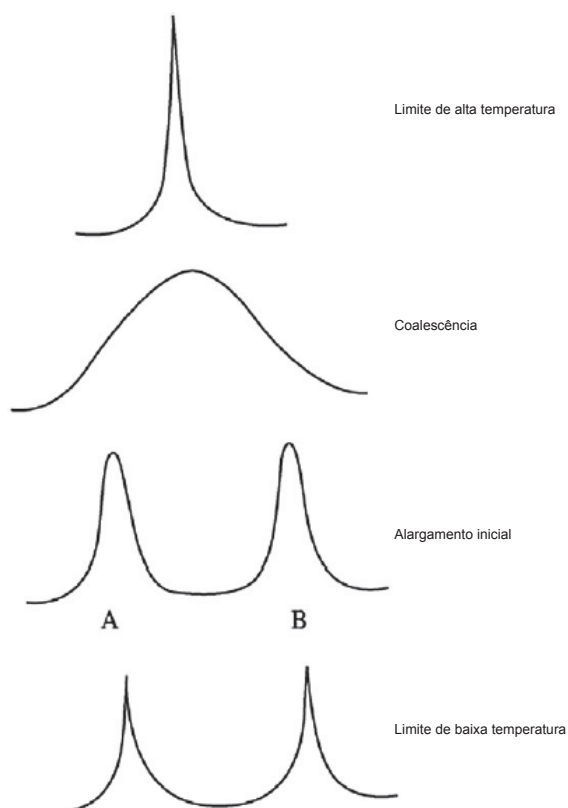
Esses sinais alargam à medida que a temperatura sobe (Figura 11b). Se medirmos esse alargamento inicial a meia altura do pico em unidades de hertz, e subtrair a largura de linha antes do alargamento, então tem-se $W_{1/2}$, uma medida conforme descrito na Equação 1 de velocidade a qual os núcleos saem do ambiente químico durante o processo de troca.

$$\text{Velocidade} = \pi(W_{1/2})(1)$$

À medida que aumenta a temperatura da amostra, a largura de linha aumenta até que os dois sinais *coalescem* (Figura 11c). De acordo com a Equação 2, a velocidade de troca necessária para fazer isto depende de $\Delta\nu$, a separação das duas ressonâncias da estrutura estática em Hz .

$$\text{Velocidade} = \frac{\pi\Delta\nu}{\sqrt{2}} \quad (2)$$

Figura 11 - Mudanças no espectro de RMN de ^1H de um sistema com dois possíveis estados.



Com mais aquecimento, o sinal fica mais estreito de acordo com a Equação 3, e finalmente chega a um ponto no qual o sinal é bem definido.

$$Velocidade = \frac{\pi(\Delta\nu)^2}{2(w_{1/2})} \quad (3)$$

O estreitamento do sinal acontece porque a troca é muito mais rápida do que a escala de tempo de RMN e apenas uma ressonância média é observada. Nota-se que ambas as Equações 2 e 3 contém $\Delta\nu$.

Uma vez que esse é diferente em diferentes campos magnéticos, a temperatura de coalescência e o limite de alta temperatura são dependentes do campo. Um deslocamento química ($\Delta\delta$) de 1 ppm traduz a 400 Hz em 400 MHz, mas a 600 Hz em 600 MHz.

A posição da ressonância média no limite de alta temperatura é simplesmente a média ponderada das posições de ressonância no limite de baixa temperatura. Por exemplo, se tivermos n_1 núcleos ressonantes em δ_1 e n_2 a δ_2 , então no limite de alta temperatura, a posição de ressonância será a média ponderada δ_{media} , dada pela Eq. 4.

$$\delta_{medio} = \frac{n_1\delta_1 + n_2\delta_2}{n_1 + n_2} \quad (4)$$

Medidas de RMN dinâmico é um método poderoso para se obter informações cinéticas sobre processos que ocorrem a uma velocidade apropriada, tipicamente os quais possuem barreiras energéticas na ordem de 12-68 kcal.mol⁻¹. [83]

1.4 REAÇÕES CATALÍTICAS DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO

Dentre os variados tipos de reações catalisadas por complexos metálicos, a transferência de hidrogênio seletiva de ligações polares é de grande importância. [84] Há um número relativamente reduzido de tipos ou etapas de reações inorgânicas/organometálicas fundamentais usadas para descrever os passos dos ciclos catalíticos. Estes são classificados em cinco classes de reações principais:

- I) Dissociação / associação dos ligantes (substituição);
- II) Adição oxidativa / eliminação redutiva;
- III) Hidrogenólise (reações combinadas) e ativação heterolítica de H₂;
- IV) Inserção / desinserção migratória;
- V) Ataque do reagente nucleofílico / eletrofílico em um ligante coordenado.

Destas, as quatro primeiras exercem tipicamente os papéis mais destacados nos principais ciclos catalíticos. [85]

Desde as primeiras publicações de catalisadores baseados em rutênio para reações de descarboxilação do ácido fórmico, foram desenvolvidos vários catalisadores homogêneos que são aplicados nestas áreas, fornecendo uma reatividade favorável e uma boa seletividade nas reações de hidrogenação de ligações polares, superando, muitas vezes, catalisadores de ródio e irídio, bem conhecidos na catálise homogênea. [86-87] Complexos bifosfínicos de rutênio(II), contendo na esfera de coordenação ligantes auxiliares N-N doadores, têm sido usados em diversas reações catalíticas, por exemplo, hidrogenação de cetonas e transferência de hidrogênio. [88] Tendo em vista esses estudos, a busca por novos catalisadores de fácil acesso, simples caracterização e estáveis, torna-se interessante.

Existem alguns aspectos que definem a eficiência de um catalisador. Para isso, utiliza-se o *número de turnover* – (TON) produtividade do catalisador - e *freqüência de turnover* – (TOF) atividade do catalisador. Assim, um bom catalisador deve apresentar um alto valor de TON (quantidade em mol do produto formado por mol de catalisador) e um alto TOF (freqüência de rotação, TON.h^{-1}), além de outras qualidades, como custo, condições reacionais e seletividade. Os valores são muito úteis para a avaliação e comparação das atividades dos complexos frente às reações catalíticas, e possibilitam uma análise de acordo com a escala industrial que esses catalisadores podem ser utilizados. [89]

Complexos bifosfínicos de rutênio(II) têm larga aplicabilidade em catálise, e nesse campo, pode-se destacar as reações catalíticas de transferência de hidrogênio.

Compostos contendo ligações polares insaturadas podem ser eficientemente reduzidos por meio das reações catalíticas de transferência de hidrogênio, dentre os quais estão os compostos carbonílicos alfa-beta insaturados, [90-91] nitro e azocompostos, [92] iminas, [93] aldeídos [94] e cetonas. [95]

As reações de redução de compostos carbonílicos, em especial de cetonas, destacam-se em importância para a indústria química e farmacêutica. [96] A forma mais empregada para esse fim utiliza o borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor, em função desse composto ser comercialmente disponível na forma de pó, pastilha ou em solução básica. [97]

A possibilidade do emprego de reações de transferência como uma alternativa à hidrogenação em reações de redução de cetonas é bastante atrativa, especialmente em reações de larga escala, por se tratar de uma reação catalítica, evitando a necessidade da utilização de uma grande quantidade do agente redutor. [98]

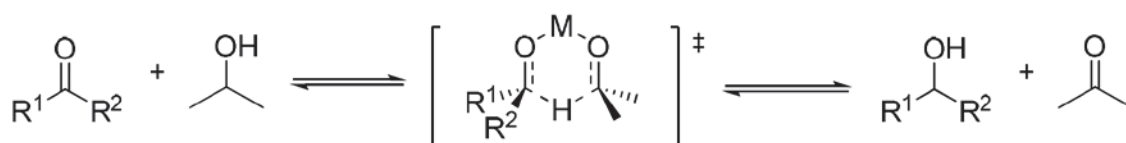
A reação de transferência de hidrogênio é mediada por um catalisador, no qual é possível empregar um complexo metálico. A fonte de hidrogênio é muitas vezes um álcool secundário, como o isopropanol e esse muitas vezes é o próprio solvente do meio reacional. Na redução de cetonas por esse tipo de reação, os complexos de rutênio são relatados como sendo os catalisadores mais eficientes. [99]

Como exemplo, Cavarzan [100] relatou taxas de conversão acima de 80 % na redução da acetofenona no período de 4 horas de reação para uma série de compostos carbonílicos de rutênio, contendo ligantes monofosfínicos, tal como a trifenilfosfina e a tri(*p*-toluil)fosfina. Um dos complexos atingiu uma taxa de 96% de conversão no mesmo período. Baratta e colaboradores também relataram taxas de conversão da acetofenona em 1-feniletanol acima de 80% para complexos de rutênio contendo ligantes fosfínicos e amínicos em apenas alguns minutos. [101]

1.4.1 MECANISMOS DAS REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO: A FORMAÇÃO DE UM COMPLEXO HIDRETO

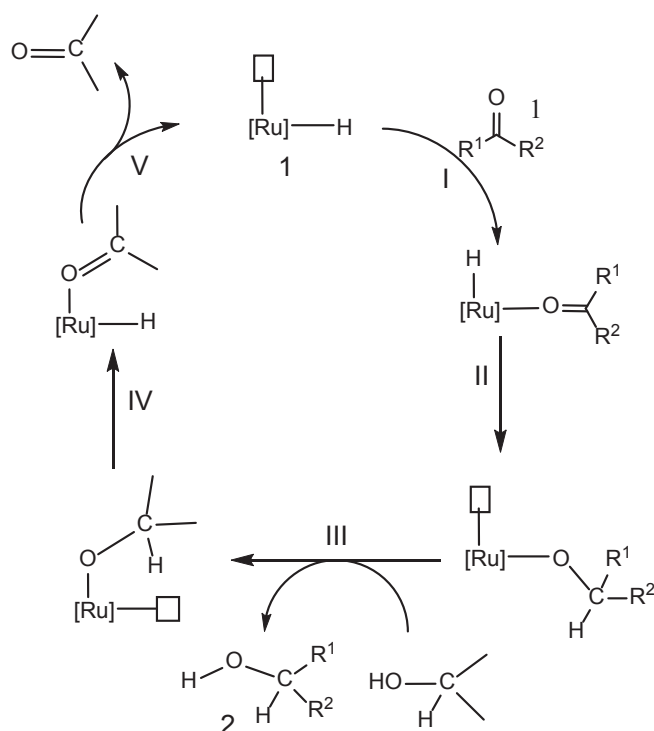
Em reação de transferência de hidrogênio observa-se mecanismos distintos para catalisadores dos elementos do grupo principal e para catalisadores de metais de transição. Em reações contendo catalisadores de elementos do grupo principal, o mecanismo se processa por meio da formação de um estado de transição composto por um anel de seis membros no qual o substrato e o doador de hidrogênio se coordenam simultaneamente ao metal [102], como pode ser visto na figura 12. [103]

Figura 12 - Representação de uma reação genérica de transferência direta de hidrogênio para catalisadores do grupo principal. [84]



Nos processos catalíticos que utilizam complexos de metais de transição, como por exemplo, complexos de rutênio(II), a transferência de hidrogênio ocorre via a formação de um complexo hidreto - Figura 13, espécie 1. [84] Nesse mecanismo, o quadrado representa um sítio coordenativo vago.

Figura 13 - Mecanismo para a redução de cetonas via reação de transferência de hidrogênio utilizando-se um complexo de rutênio. [84]



Após a formação do complexo hidreto, na etapa I, ocorre a coordenação do substrato insaturado. Seguido então, etapa II, do ataque nucleofílico do hidreto ao carbono do substrato. Já na etapa III, o isopropanol transfere o próton ao substrato, (no caso de o substrato ser uma cetona, há a formação então de um respectivo álcool (espécie 2), formando o isopropóxido que então se coordena ao centro metálico.

Na etapa IV ocorre então a eliminação β , recuperando o complexo hidreto e a saída da acetona. [104]

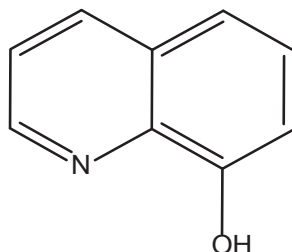
No mecanismo, pode-se observar ainda que na etapa IV um complexo monohidreto é formado, porém o mecanismo dessa reação pode se processar também por meio da formação de um complexo dihidreto. [105] Como o mecanismo desse tipo de reação envolve a formação de pelo menos uma ligação Ru-H, a averiguação da possibilidade da formação de uma espécie dessa natureza e a sua estabilidade é bastante útil para avaliar a atividade catalítica de um complexo.

1.5 Complexos com atividade antimicrobiana

Complexos metálicos com possíveis atividades antimicrobianas são conhecidos desde o início da década de 50. O primeiro trabalho contém estudos focados

nos mecanismos de ação antibacteriana do composto orgânico 8-hidroxiquinolina (figura 14). As atividades dessa molécula são consideradas provenientes não somente da molécula orgânica isolada, mas dos possíveis complexos formados com os íons cobre e ferro disponíveis no meio. [106] Isso levou os pesquisadores a utilizarem também complexos metálicos sintéticos em testes antibacterianos.

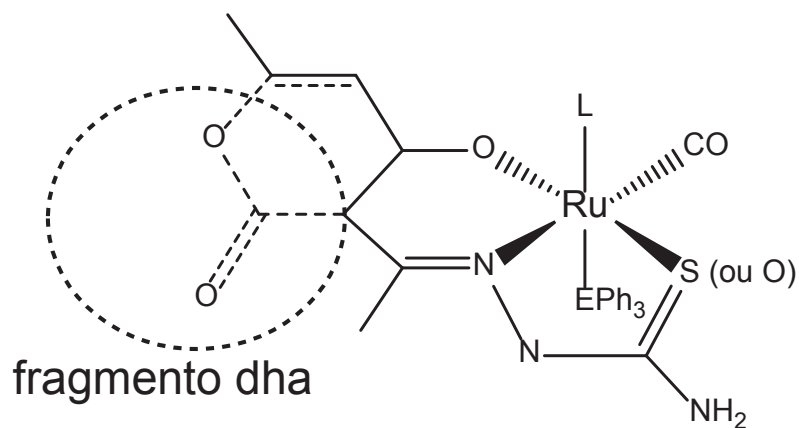
Figura 14 - Representação da molécula 8-hidroxiquinolina. [106]



Nesse campo os complexos de rutênio podem também serem projetados, com o objetivo de agir em uma particular atividade biológica, como por exemplo, atividade antimicrobiana. Um grande número de complexos de rutênio(II) compreende compostos contendo bases de Schiff tridentadas na forma equatorial, com fórmula geral $[Ru(\eta^3\text{-Schiff})(CO)(L)_2]$, onde L = ligantes auxiliares ocupando posição axial. [107]

A base de Schiff ocupa três posições no plano equatorial, o qual contém também monóxido de carbono coordenado, como também ligantes auxiliares L, que podem ser trifenilfosfina, trifenilarsina, piperidina ou piridina. Na figura 15, estão representadas esquematicamente as estruturas da família de compostos de rutênio(II) contendo além de base de Schiff, ligantes monofosfina, arsina e o ligante monóxido de carbono.

Figura 15 - Estrutura esquemática para a família de complexos contendo base de Schiff
 – E = fósforo ou arsênio; L = piperidina ou piridina.



Nota-se que nesses estudos, diferentes bases de Schiff utilizadas (com ou sem o fragmento dha) – dhatsc *versus* metil- ou etilacetotiosemicarbazona (asc) – revelaram pouca influencia na atividade antimicrobial, enquanto as substituições dos ligantes axiais foram mais relevantes.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho é estudar as propriedades do ligante bifosfínico DPEphos em complexos de rutênio(II). Explorar os complexos dessa bifosfina associados a ligantes N-N doadores, monofosfinas *para* substituídas, monóxido de carbono e hidreto. Sintetizar complexos catiônicos contendo o ligante tren e estudá-los em atividade antibacteriana.

Os objetivos específicos desse trabalho são:

Síntese do complexo neutro precursor $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PPh}_3)]$ – P-P = DPEphos e reatividade do complexo com monóxido de carbono em solução;

Caracterização da série de complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{monofosfina})]$ – monofosfina = tri-*p*-toluilsfosfina; tri-*p*-fluorfosfina; tri-*p*-anisolfosfina - por técnicas espectroscópicas de RMN em solução, voltametria cíclica e difração de raios-x de monocristais;

O estudo de reatividade do complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{monofosfina})]$ com ligantes N-N doadores em busca de uma rota sintética para o preparo de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ – N-N = bipy, Mebipy, MeObipy, fen, tfen e en;

Estudos de reatividade frente a solução básica de isopropanol e também reatividade em solução na presença de molécula de monóxido de carbono;

Avaliação das potencialidades catalíticas em reações de transferência de hidrogênio na redução de cetonas dos complexos isolados de unidade $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ e estudo mecanístico dos processos catalíticos envolvendo os complexos;

Síntese de compostos carbonílicos $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{tren})(\text{monofosfina})]$ e estudo da atividade biológica dos mesmos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES QUÍMICOS E INSTRUMENTAÇÃO

Para as sínteses dos complexos, partiu-se do sal $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de procedência Johnson Matthey. Os ligantes DPEphos, bipy, Mebipy, MeObipy, fen, tfen e en são provenientes da Aldrich.

Os solventes foram previamente tratados como descritos na literatura. [108] Todas as reações foram realizadas sob atmosfera de argônio (White Martins) tratado por uma coluna de sílica, cloreto de cálcio e óxido de manganês.

3.1.2 MONÓXIDO DE CARBONO

A obtenção do monóxido de carbono foi resultante da desidratação do ácido fórmico pelo ácido sulfúrico concentrado.

3.1.3 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os espectros de RMN foram obtidos nos espectrômetros BRUKER Model DRX 200 e Bruker DMX 400;

Os deslocamentos químicos dos espectros de ^1H foram determinados em relação ao tetrametilsilano (TMS), realizados em solventes deuterados. As medidas de ^{31}P não foram necessariamente realizadas em solventes deuterados, nestes casos, foram utilizados capilares contendo D_2O , inseridos nos tubos, e os deslocamentos químicos referentes ao H_3PO_4 85%.

3.1.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas no espectrofotômetro BIO-RAD, compreendendo os comprimentos de onda entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , em pastilhas de KBr.

3.1.5 CROMATOGRAFIA GASOSA

Os resultados das reações de transferência de hidrogênio na redução de cetonas foram obtidos no cromatógrafo a gás Varian GC 3800, equipado com uma coluna capilar quiral Chirasil-Dex CB β -cyclodextrin (25 m x 0.25mm), utilizando hélio como gás de arraste.

3.1.6 ANÁLISE ELEMENTAR

As análises elementares foram obtidas no laboratório de microanálises no Instituto de Química e Engenharia da École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Suíça. Fisons Instruments 1108 CHNS-O elemental analyzer.

3.1.7 REAÇÕES CATALÍTICAS DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO

Todos os complexos contendo ligantes N-N doadores foram testados frente às reações de transferência de hidrogênio utilizando cetonas como substratos. As proporções complexo:base:substrato testadas foram de 1:20:500 e 1:20:1000. As reações foram feitas em isopropanol, em banho de óleo a 100°C, sob atm de argônio. Utilizou-se uma solução isopropanol/KOH 0,591 mol.L⁻¹. As reações na proporção 1:20:500 foram realizadas seguindo o procedimento a seguir:

Em um balão de 3 bocas de 25mL, equipado com condensador de junta esmerilhada, agitador magnético e septo de borracha adicionou-se, rapidamente isopropanol, e acetofenona. Deixou-se essa mistura durante 10 min sob agitação, sob atmosfera de argônio e refluxo. Então adicionaram-se 10mmol de complexo, solução de isopropanol/KOH rapidamente à mistura isopropanol/cetona.

3.1.8 ENSAIOS ANTIBACTERIANOS

Os complexos de rutênio(II) da série [Ru(CO)(PR₃)(tren)]Cl₂, bem como os seus ligantes na forma livre PR₃ = PPh₃ (trifenilfosfina) e P{*p*-tol}₃ (tri-*p*-toluilfosfina), foram avaliados pela sua capacidade antibacteriana in vitro frente a cinco cepas de bactérias, bactérias Gram-negativas: *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) e bactérias Gram-positivas: *Staphylococcus aureus* (ATCC 25932), *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 12228) e *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212). Os testes foram realizados no Laboratório de Controle de Qualidade II, localizado no Departamento de Farmácia da UFPR, com a colaboração do Prof. Dr. Fabio Seigi Murakami.

3.1.8.1 CONDIÇÕES DE CULTURA E MÉTODO DO ENSAIO

Todas as manipulações envolvendo as cepas de bactérias e a preparação dos compostos para os testes antibacterianos foram realizadas em uma câmara de fluxo laminar. Ademais, todos os materiais utilizados, como o ágar TSA (*trypticase soy Agar*

- Difco™), caldo Mueller-Hinton - MH (Difco™), água salina (NaCl, 0,9% (mL/mL)), placas de Petri e ponteiros para micropipetador, foram previamente autoclavadas em uma autoclave digital (Digital Biology®).

Para os ensaios foram preparadas soluções dos complexos e dos ligantes na concentração de $1,0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. Os complexos foram dissolvidos em endorpes com água estéril, já os ligantes foram dissolvidos em endorpes, primeiramente em $63,0 \mu\text{L}$ de DMSO (99,5%-Sigma-Aldrich®) e posteriormente em $937 \mu\text{L}$ de caldo Mueller-Hinton - MH (Difco™), dessa maneira a concentração final do solvente DMSO na solução foi de 6,25% (mL/mL).

As cinco cepas de bactérias foram cultivadas em caldo MH e mantidas em estufa a $37,0^\circ\text{C}$ a 5,0 % de CO_2 , por 24 horas para o crescimento dos microorganismos. Após este tempo de incubação, as cepas foram repicadas com uma alça bacteriológica estéril e descartável para um tubo de ensaio contendo solução salina (0,9 %). Em seguida, este tubo foi comparado/acertado a olho nu, na concentração 0,5 de Mc Farland ($1,5 \times 10^8 \text{ UFC/mL}$) em comparação com uma solução padrão de BaSO_4 (Laborclin®):

Posteriormente as etapas de preparações dos meios de cultivos, soluções dos compostos e dos inoculos foi realizado o ensaio da concentração mínima inibitória (MIC) utilizando placas de Elisa com capacidade de 96 poços estéreis com fundo "U" (Figura 16).

Então, primeiramente adicionou-se com o auxílio de um micropipetador DIGIPET® de multicanal, $100,0 \mu\text{L}$ do caldo Mueller-Hinton esterilizado, em todos os poços. Posteriormente, foi adicionado $100 \mu\text{L}$ da solução estoque contendo o complexo ou o ligante, nos poços da primeira linha com letra "A" e homogeneizado, em seguida foi retirado desse mesmo poço (linha A) $100 \mu\text{L}$ e transferido para os poços da linha "B", e assim repetiu-se sucessivamente até a linha "H", onde nesse ultimo poço foi descartado $100 \mu\text{L}$, para que todos os poços permanecessem com o mesmo volume.

Este método é conhecido como uma técnica de diluições seriadas, de forma que as diluições decrescentes foram às seguintes: 1:2; 1:4; 1:16; 1:32; 1:64; 1:128; 1:256, assim as concentrações obtidas foram: 500,0; 250,0; 125,0; 62,5; 31,2; 16,0; 8,0, 4,0 e $2,0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ [109]. Posteriormente a adição do caldo MH e dos compostos, foi adicionada $10,0 \mu\text{L}$ do inóculo em todos os poços.

Figura 16 - Representação esquemática da placa de Elisa com capacidade para 96 poços.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	●	●
B	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	●	●
C	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	●	●
D	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	●	●
E	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	●	●
F	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	●	●
G	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	●	●
H	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	●	●

○ = complexos; ● = DMSO; ● = cloranfenicol; ● = branco.

Em seguida, a microplaca foi mantida a 37,0 °C em estufa por 24h. Após o tempo de incubação foi acrescentado 20,0 µL do corante TTC (cloreto de 2,3,5-trifeniltetrazólio) (NEON®) em todos os poços e a placa foi mantida em estufa por mais 2 horas. Posteriormente, foi realizada a leitura comparativa a olho nu da concentração mínima inibitória em cada poço, para cada complexo ou ligante [110]. Os resultados foram interpretados pela presença ou ausência da coloração rosa nos poços, ou seja, o pigmento rosa determina se há presença de bactérias viáveis, onde os compostos não foram capazes de inibir o crescimento bacteriano. Isso ocorre, devido à adição do corante TTC, que reage com a enzima succinato desidrogenase (presente na mitocôndria) e gera a quebra do anel tetrazólio, o qual leva a formação de um sal chamado Formazan de coloração rosa-avermelhado [111].

A concentração mínima inibitória (MIC) foi determinada como sendo a concentração correspondente ao primeiro micropoço imediatamente anterior ao micropoço onde foi possível verificar a presença da coloração rosa. As placas também foram monitoradas em diferentes tempos de incubação (48 e 72 horas), para verificar o comportamento dos compostos sobre as diferentes cepas.

Como controle positivo foi utilizado os antibióticos cloranfenicol e penicilina (0,3 % mL/mL), (os quais também foram diluídos em ensaios separados) e como controle de crescimento e esterilidade, foram utilizadas misturas do caldo MH e DMSO, também como branco foi usado o caldo MH, com adição da bactéria teste, respectivamente. Os complexos foram testados em triplicata.

3.1.8.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE BACTERIOSTÁTICA E BACTERICIDA

Para determinar a possível atividade bacteriostática e bactericida foram selecionados os compostos que apresentaram valores satisfatórios de MIC (< 500 mg/mL). Desta maneira, após a leitura das placas de Elisa, foi retirado 100,0 µL dos poços da primeira fileira (meio, complexo e inóculo) e adicionado na superfície de uma placa de Petri contendo ágar TSA, a solução foi espalhada com auxílio de uma alça de Drigalski. Em seguida, as placas foram incubadas invertidas em estufa a 35 °C, por 24 horas. Posteriormente o tempo de incubação, verificou-se a atividade dos complexos frente ao crescimento (bacteriostático) ou não-crescimento (bactericida) [111-112] das cinco cepas.

3.2 PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS PRECURSORES

As manipulações das soluções foram realizadas em atmosfera inerte (Ar) utilizando-se técnicas de Schlenk. Todos os solventes foram previamente desareados borbulhando-se Ar.

3.2.1 [RuCl₂(PPh₃)₃] [113]

RuCl₃·3H₂O (2,505 g, 9,580 mmol) em 250 mL de MeOH foram refluxados por 15 minutos. Após resfriar a 0 °C, adicionou-se PPh₃ (16,600 g, 63,286 mmol). A reação foi mantida em refluxo por 3,5 horas. O sólido marrom escuro, formado durante a reação, foi filtrado a quente, lavado com MeOH e n-hexano quentes e seco a vácuo. Rendimento: 8,267 g (90 %).

3.2.3 *trans,trans,trans*-[RuCl₂(CO)(dmf)(PPh₃)₂] e *trans,trans,trans*-[RuCl₂(CO)(dmf)(P{*p*-tol}₃)₂] [114]

[RuCl₂(PPh₃)₃] (1 g, 1,04 mmol) ou [RuCl₂(P{*p*-tol}₃)₃] (1 g, 0,92 mmol) foi adicionado em um balão com 5 mL de dmf. Foi borbulhado no solvente monóxido de carbono e manteve-se esse fluxo por 2 horas, ocorrendo a formação de um sólido amarelo. A adição de éter etílico aumenta a formação de precipitado, e em seguida o sólido foi filtrado e lavado com éter etílico e seco a vácuo.

3.2.4 *trans, mer* -[RuCl₂(κ^3 -P,P,O-DPEphos)(PPh₃)] [67] e *trans, mer* -[RuCl₂(κ^3 -P,P,O-DPEphos)(P{*p*-tol}₃)]

O complexo precursor contendo a trifenilfosfina foi sintetizado seguindo a literatura [67] com pequenas alterações. O complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] (1 g; 1,004 mmol) ou [RuCl₂(P{*p*-tol}₃)₃] (0,030 g; 0,02 mmol) foi adicionado a 50 mL e 10 mL respectivamente de THF e a mistura foi mantida sob atmosfera de argônio em temperatura ambiente. A essa mistura foi adicionado o ligante P-O-P (0,62 g; 1,15 mmol) e (0,011 g; 0,022 mmol). Novamente a mistura foi mantida sob atmosfera de argônio e aquecida até refluxo. O meio reacional foi deixado por 6h e a mistura apresentou um sólido precipitado laranja escuro. O volume da solução foi diminuído a 10 mL e adicionados 50 mL de n-hexano. O sólido foi filtrado, lavado com n-hexano, éter etílico e seco sob vácuo.

3.2.5 *cis, cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(ampy)] [115]

A síntese do complexo também foi executada seguindo a literatura com pequenas alterações: o ligante ampy (0,160 mL, 1,55 mmol) foi adicionado a uma suspensão de [RuCl₂(PPh₃)₃] (1,34 g, 1,40 mmol) em n-hexano. Após 2 h de agitação sob refluxo a solução foi concentrado, no qual resultou um precipado amarelo. O sólido foi então filtrado, lavado com éter, e seco sob vácuo.

3.2.6 [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEphos)(PPh₃)](PF₆)

O composto [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEphos)(PPh₃)](PF₆) foi sintetizado por meio da adição de 0,051 g (0,064 mmol) de *trans,trans,trans*-[RuCl₂(CO)(dmf)(PPh₃)₂], 0,38 g (0,070 mmol) de DPEphos e 0,013 g (0,071 mmol) de hexafluorofosfato de potássio (KPF₆) a 5 mL de metanol em um frasco de Schlenk. A mistura foi mantida em agitação a uma temperatura de 90° C por 18 horas. Passado esse tempo, o precipitado formado de cor amarela intensa foi filtrado, lavado com metanol, éter etílico e água destilada e seco a vácuo. Por meio desse procedimento, obteve-se 0,052 g do complexo desejado com um rendimento de 84 %.

4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS

4.1 *cis,cis*-[RuCl₂(DPEphos)(N-N)] – N-N = bipy, Me-bipy, MeO-bipy, fen, tetrametilfen e *trans,trans*-[RuCl₂(DPEphos)(N-N)] – N-N = en

4.1.1 *cis,cis*-[RuCl₂(DPEphos)(N-N)]

Para a série de compostos *cis,cis*-[RuCl₂(DPEphos)(N-N)] (N-N = bipy, Mebipy, MeObipy, fen e tetrafen) as sínteses foram realizadas da seguinte forma: foram adicionados em frascos Schlenk, o complexo precursor *trans,mer*-[RuCl₂(κ³-P,P,O-DPEphos)(PPh₃)] (0,040 g, 0,041 mmol), e ligantes N-N - 2,2'-bipiridina (0,007 g, 0,044 mmol) e CH₂Cl₂ (30 mL). As misturas então foram mantidas sob agitação e refluxo durante 12 h. As soluções de coloração vermelha foram concentradas até 5 ml e a elas foram adicionadas alíquotas de n-hexano (25 mL). Os sólidos formados foram filtrados em funil de placa de vidro sinterizado, lavados com éter etílico (15 mL), n-hexano quente (15 mL) e seco sob vácuo. Rendimento: 90 % (0,029 g, 0,034 mmol). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 6.07 ppm (m, *bipy*, 2 H), δ 6.68–7.47 ppm (m, *Ph*, 28H), δ 7.79 ppm (d, *bipy*, J_{HH} = 7.2 Hz, 2 H), δ 7.94 ppm (d, *bpy*, J_{HH} = 8.0 Hz, 2 H), δ 8.34 ppm (d, *bipy*, J_{HH} = 6.0 Hz, 1H), δ 9.05 ppm (m, *bipy*, 1H). RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, CDCl₃): δ 38,10 ppm (d, ²J_{PP} = 32,40 Hz), δ 32,00 ppm (d, ²J_{PP} = 31,60 Hz). Análise elementar: C₄₆H₃₆Cl₂N₂OP₂Ru. Calculado: C 64,07; H 4,07; N, 2,82;

4.1.2 *cis,cis*-[RuCl₂(DPEphos)(Mebipy)]

Rendimento: 90 % (0,029 g, 0,034 mmol). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 2,28 ppm (s, CH₃, 3H), δ 2,45 ppm (s, CH₃, 3H), δ 6,02 ppm (dd, J_{HH} = 5,96 Hz; 1,72 Hz 1 H Mebipy). δ 6,09 ppm (dd, J_{HH} = 8,51 Hz; 3,65 Hz 1 H Mebipy) δ 6,18–8,16 ppm (m, *Ph*, 28H e Mebipy, 3H) δ 8,80 ppm (dd, ²J_{HH} = 5,72 Hz; 2,56 Hz 1 H Mebipy). RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, CDCl₃): δ 32,20 ppm (d, ²J_{PP} = 32,6 Hz), δ 38,90 ppm (d, ²J_{PP} = 32,53 Hz). Análise elementar: C₄₈H₄₀Cl₂N₂OP₂Ru. Calculado C 64,43; H 4,51; N 3,13; Encontrado: C 64,44; H 4,33; N 2,92.

4.1.3 *cis,cis*-[RuCl₂(DPEphos)(MeObipy)]

Rendimento: 87 % (0,024 g, 0,026 mmol). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 2,76 ppm (s, OCH₃, 3H), δ 3,65 ppm (s, OCH₃, 3H), δ 5,61 ppm (dd, ²J_{HH} = 6,60 Hz; 2,23 Hz 1 H MeObipy). δ 5,97 ppm (dd, ²J_{HH} = 8,35 Hz; 3,82 Hz 1 H MeObipy) δ 6,12–7,99 ppm

(m, *Ph*, 28H e MeObipy, 3H) δ 8,81 ppm (dd, $^2J_{HH} = 6,60$ Hz; 3,23 Hz 1 H MeObipy). RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, CDCl_3): δ 34,00 ppm (d, $^2J_{PP} = 31,90$ Hz), δ 41,56 ppm (d, $^2J_{PP} = 31,70$ Hz). Análise elementar: $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}$. Calculado C 62,21; H 4,35; N 3,02; Encontrado: C 62,52; H 4,34; N 2,75.

4.1.4 *cis,cis*-[RuCl₂(DPEphos)(fen)]

Rendimento: 88 % (0,024 g, 0,027 mmol). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 6,45 a 7,92 (m, 28 H *Ph*), δ 9,49 (m, 1 H *fen*), δ 8,63 (d, $^2J_{HH} = 5,52$ Hz 1 H *fen*), δ 8,08 (dd, $^2J_{HH} = 8,08$ Hz $^2J_{HH} = 1,21$ Hz 2 H *fen*), δ 7,83 (m, 2 H *fen*), δ 6,64 (m 1 H *fen*), δ 6,09 (m, 1 H *fen*) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CDCl_3): δ 32,80 ppm (d, $^2J_{PP} = 31,90$ Hz), δ 38,70 ppm (d, $^2J_{PP} = 31,70$ Hz). Análise elementar: $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OP}_2\text{Ru}$. Calculado C 64,72; H 4,07; N, 3.14; encontrado: C 65,02; H 3,90; N 2,94.

4.1.5 *cis,cis*-[RuCl₂(DPEphos)(tetraMefen)]

Rendimento: 83 % (0,023 g, 0,025 mmol). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 1,46 ppm (s, CH_3 , 3H), δ 2,07 ppm (s, CH_3 , 3H), δ 2,38 ppm (s, CH_3 , 3H), δ 2,56 ppm (s, CH_3 , 3H), δ 5,61 ppm (dd, $^2J_{HH} = 6,60$ Hz; 2,23 Hz 1 H t-*fen*). δ 5,97 ppm (dd, $^2J_{HH} = 8,35$ Hz; 3,82 Hz 1 H t-*fen*) δ 6,12–7,99 ppm (m, *Ph*, 28H e t-*fen*, 1 H) δ 8,81 ppm (dd, $^2J_{HH} = 6,60$ Hz; 3,23 Hz 1 H t-*fen*). RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, CDCl_3): δ 33,60 ppm (d, $^2J_{PP} = 31,80$ Hz), δ 40,50 ppm (d, $^2J_{PP} = 31,50$ Hz). Análise elementar: $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OP}_2\text{Ru}$. Calculado C 65,96; H 4,68; N 2,96; encontrado: C 65,97; H 4,51; N 2,78.

4.1.6 *cis,cis*-[RuCl₂(DPEphos)(ampy)]

Em um tubo de Schlenk foram adicionados *cis,cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(ampy)] (0,030 g; 0.03 mmol) a 20 mL de benzeno com 0,022 g de DPEphos e a mistura reacional foi mantida em refluxo, agitação constante durante 6 h. O volume da mistura foi reduzida e adicionou-se n-hexano para precipitar o sólido formado. O produto laranja obtido foi filtrado e lavado com n-hexano (10mL), éter (10mL) e seco sob vácuo. Rendimento: 94 % (0,024 g, 0,029 mmol). ^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 2,45 ppm (m, *NH*, 1H ampy), δ 3,02 ppm (m, CH_2 , 1 H ampy), δ 3,14 ppm (bs, *NH* 1 H ampy), δ 3,72 ppm (m, CH_2 1H ampy) δ 6,12–8,12 ppm (m, *Ph*, 28H e ampy, 3H) δ 8,62 ppm (m 1 H ampy). RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, CD_2Cl_2): δ 37,60 ppm (d, $^2J_{PP} = 34,20$ Hz), δ 46,60 ppm (d, $^2J_{PP} = 33,20$ Hz). Análise elementar $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OP}_2\text{Ru}$ Calculado C 61,62; H 4,43; N 3,42; Encontrado C 61,36; H 4,21; N 3,19.

4.1.7 *trans,trans*-[RuCl₂(DPEphos)(en)]

Foram adicionados em um Schlenk *trans, mer*-[RuCl₂(κ³-*P,P,O*-DPEphos)(PPh₃)] (0,030 g; 0,03 mmol) e 1,2-etilenodiamina (22 μL; 0,033 mmol) em 20 mL de DCM desaerados. A mistura então sob atmosfera de argônio foi mantida sob agitação durante 1h sob proteção da luz. A solução de coloração amarela foi concentrada até 5 mL e foi adicionado n-hexano (25 mL). O sólido formado foi filtrado em funil de placa porosa, lavado com éter (15mL) e n-hexano (15mL). O produto isolado foi seco sob vácuo. Rendimento: 80 % (0,028 g, 0,024 mmol). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 2,80 ppm (bs, CH₂, 4H), δ 3,07 ppm (bs, NH₂, 4H), δ 6,61–7,89 ppm (m, Ph, 28H DPEphos). RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, CDCl₃): δ 43,30 ppm (s).

4.2 *trans, mer* -[RuCl₂(κ³-*P,P,O*-DPEphos)(PR₃)]

4.2.1 *trans, mer* -[RuCl₂(κ³-*P,P,O*-DPEphos)(*p*-MeO)]

O complexo *trans, mer* -[RuCl₂(κ³-*P,P,O*-DPEphos)(PPh₃)] (0,030 g; 0,03 mmol) foi adicionado a 20 mL de DCM, *p*-MeO (0,015 g; 0,04 mmol). A mistura reacional foi mantida em refluxo e agitação durante 12 horas. O volume da mistura foi reduzido e adicionou-se n-hexano para precipitação do sólido. O produto laranja escuro foi filtrado, lavado com éter e seco sob vácuo. Rendimento: 85 % (0,027 g, 0,026 mmol). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 3,69 ppm (s, CH₃, 9H *p*-MeO), δ 6,34 ppm (dd, ²J_{HH} = 8,84 Hz; 1,54 Hz, Ph, *o*-OCH₃, 6H *p*-MeO) δ 6,92–7,52 ppm (m; 34HPh). RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, CD₂Cl₂): δ 30,91 ppm (d, ²J_{PP} = 29,39 Hz), δ 52,90 ppm (t, ²J_{PP} = 29,30 Hz).

4.2.2 *trans, mer* -[RuCl₂(κ³-*P,P,O*-DPEphos)(P{*p*-tol}₃)]

[RuCl₂(P{*p*-tol}₃)₃] (0,030 g; 0,02 mmol) foi adicionado e 10 mL de THF e a solução foi mantida sob atmosfera de argônio em temperatura ambiente. A essa mistura foi adicionado o ligante P-O-P (0,011 g; 0,022 mmol). Novamente a mistura foi mantida sob atmosfera de argônio e aquecida até refluxo. O meio reacional foi deixado por 6h sob agitação constante e a mistura apresentou um sólido precipitado laranja escuro. A solução foi reduzida a 10 mL e adicionados 50 mL de n-hexano. O sólido foi filtrado, lavado com n-hexano, éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento: 89% (0,018 g, 0,018 mmol). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 2,19 ppm (s, CH₃, 9 H *p*-tol), δ 6,62 ppm (dd, ²J_{HH} =

8,01 Hz; 1,56 Hz, *Ph*, *o*-CH₃, 6H *p*-tol) δ 6,91-7,52 ppm (m; 34 HPh). RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, CD₂Cl₂): δ 29,38 ppm (d, ²J_{PP} = 29,10 Hz), δ 54,69 ppm (t, ²J_{PP} = 29,10 Hz).

4.2.3 *trans, mer*-[RuCl₂(κ^3 -*P,P,O*-DPEphos)(*p*-flúor)]

trans, mer -[RuCl₂(κ^3 -*P,P,O*-DPEphos)(PPh₃)] (0,030 g; 0,03 mmol) foi adicionado a um tubo de Schlenk e 10 mL de benzeno. A solução foi mantida sob atmosfera de argônio em temperatura ambiente. A essa mistura foi adicionado o ligante *P-O-P* (0,018 g; 0,033 mmol). Novamente a mistura foi mantida sob atmosfera de argônio e aquecida até refluxo. O meio reacional foi deixado por 6h sob agitação constante e a mistura apresentou um sólido precipitado vermelho. A solução foi reduzida a 10 mL e adicionados 50 mL de *n*-hexano. O sólido foi filtrado, lavado com *n*-hexano, éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento: 79% (0,024 g, 0,023 mmol). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 6,55 ppm (dd, ²J_{HH} = 8,76, ²J_{HH} = 1,32 Hz *Ph o-F*, 9H *p*-flúor), δ 7,00-7,57 ppm (m; 34H *Ph*). ³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CD₂Cl₂): δ 30,91 ppm (d, ²J_{PP} = 29,45 Hz), δ 55,60 ppm (t, ²J_{PP} = 29,76 Hz).

4.3 [RuCl₂(DPEphos)(N-N)] N-N = bipy, metilbipy, fen e *trans,mer*-[RuCl₂(κ^3 -*P,P,O*-DPEphos)(PPh₃)] – REATIVIDADE COM CO

Em três balões de duas bocas, foram adicionados 10 mL de DCM e então foi borbulhado CO durante 10 minutos. Após esse período foram adicionados 0,010 g dos complexos [RuCl₂(DPEphos)(N-N)] (N-N = bipy, Me-bipy e fen) em cada balão e as soluções foram mantidas sob agitação constante e atmosfera de CO durante 3h. Após esse período as soluções tornaram-se amarelo claro e então foi adicionado 0.010 g de KPF₆ e *n*-hexano em cada um para precipitação dos sólidos amarelo claro. As amostras foram filtradas, lavadas com 10 mL de *n*-hexano, éter etílico, metanol, éter etílico e secas sob vácuo.

Para o complexo *trans, mer* -[RuCl₂(κ^3 -*P,P,O*-DPEphos)(PPh₃)] foi adicionado 10 mL de DCM a um balão de duas bocas e a esse então foi borbulhado CO durante 10 min. Então, foram adicionados 0,020 g do complexo precursor, 0,020 g de KPF₆ e manteve-se a mistura sob atmosfera de CO durante 3 h. Após isso, observou-se a formação de uma solução incolor. O produto então foi precipitado por adição de *n*-hexano. Obteve-se um sólido branco, o qual foi então filtrado lavado com 10 mL de *n*-hexano quente, éter etílico, metanol, éter etílico e seco sob vácuo.

4.3.1 SÉRIE [RuCl(CO)(DPEphos)(N-N)](PF₆)

4.3.1.1 [RuCl(CO)(DPEphos)(bipy)](PF₆)

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 6,10 ppm (ddd, $J_{HH} = 8,2$ Hz $J_{HH} = 4,5$, $J_{HH} = 6,2$ Hz *bipy*, 1H), δ 6,2 ppm (m, *Ph*, 2H), 6,43 ppm (ddd, $J_{HH} = 7,7$ Hz, $J_{HH} = 6,2$, $J_{HH} = 1,0$ Hz *bipy* 1H) δ 6,79–7,67 ppm (m, *Ph*, 24H), δ 7,84 ppm (d, *bpy*, $J_{HH} = 6,0$ Hz, 1H), δ 8,04 ppm (m, *Ph*, 1H), δ 8,76 ppm (m, *bpy*, 1H), δ 9,23 ppm (m, *Ph*, 1H). RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, CDCl₃): δ 3,5 ppm (d, $^2J_{PP} = 27,6$ Hz), δ 34,8 ppm (d, $^2J_{PP} = 27,5$ Hz) FTIR: (ν CO): 1984 cm⁻¹.

4.3.1.2 [RuCl(CO)(DPEphos)(N-N)](PF₆) – N-N = Mebipy

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 2,35 ppm (s, *CH*₃, 3H), δ 2,55 ppm (s, *CH*₃, 3H), δ 6,27 ppm (ddd, $J_{HH} = 8,20$ Hz; 4,7 Hz 1,72 Hz 1 H Mebipy). δ 6,26 ppm (m, 3 H *Ph*) δ 6,70–7,67 ppm (m, *Ph*, 25H) δ 8,31 ppm (bs 1 H Mebipy) δ 8,65 ppm (dd, $J_{HH} = 5,93$ Hz; 2,7 Hz; 2 H Mebipy). ³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CDCl₃): δ 2,9 ppm (d, $^2J_{PP} = 27,6$ Hz), δ 34,9 ppm (d, $^2J_{PP} = 27,0$ Hz) FTIR: (ν CO): 1981 cm⁻¹.

4.3.1.3 [RuCl(CO)(DPEphos)(N-N)](PF₆) – N-N = fen

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 6,82 a 7,69 (m, 28 H *Ph*), δ 9,17 (m, 1 H fen), δ 9,02 (dd, $^2J_{HH} = 8,32$, $^2J_{HH} = 0,82$ Hz 1 H fen), δ 8,15 (dd, $^2J_{HH} = 5,38$ Hz $^2J_{HH} = 0,91$ Hz 1 H fen), δ 6,14 (m 1 H fen), δ 6,09 (m, 1 H fen) RMN ³¹P{¹H} (162 MHz, CDCl₃): δ 34,0 ppm (d, $^2J_{PP} = 31,90$ Hz), δ 41,56 ppm (d, $^2J_{PP} = 31,70$ Hz) FTIR: (ν CO): 1983 cm⁻¹.

4.3.1.4 [Ru(Cl)(CO)(*k*³-P,P,O-DPEphos)(*p*-MeO)](PF₆)

O composto [Ru(Cl)(CO)(*k*³-P,P,O-DPEphos)(*p*-MeO)]PF₆ foi sintetizado adicionando-se 0,064 g (0,057 mmol) do composto 1 e 0,061 g (0,17 mmol) de tri(4-metoxifenil)fosfina em 5 ml de diclorometano. A solução formada foi mantida em refluxo por 18 horas. Após esse tempo, o volume da solução foi reduzido a cerca de 2 mL adicionou-se 4 mL hexano. A mistura formada foi filtrada e o sólido foi lavado com água, hexano e éter etílico e seco a vácuo. Por meio desse procedimento, obteve-se 0,049 g com um rendimento de 90 %.

4.4 SÉRIE DE COMPOSTOS CONTENDO O LIGANTE TREN - N,N-bis(2-aminoetil)etano-1,2-diamina

4.4.1 *p,t*-[Ru(CO)(PPh₃)(tren)]Cl₂

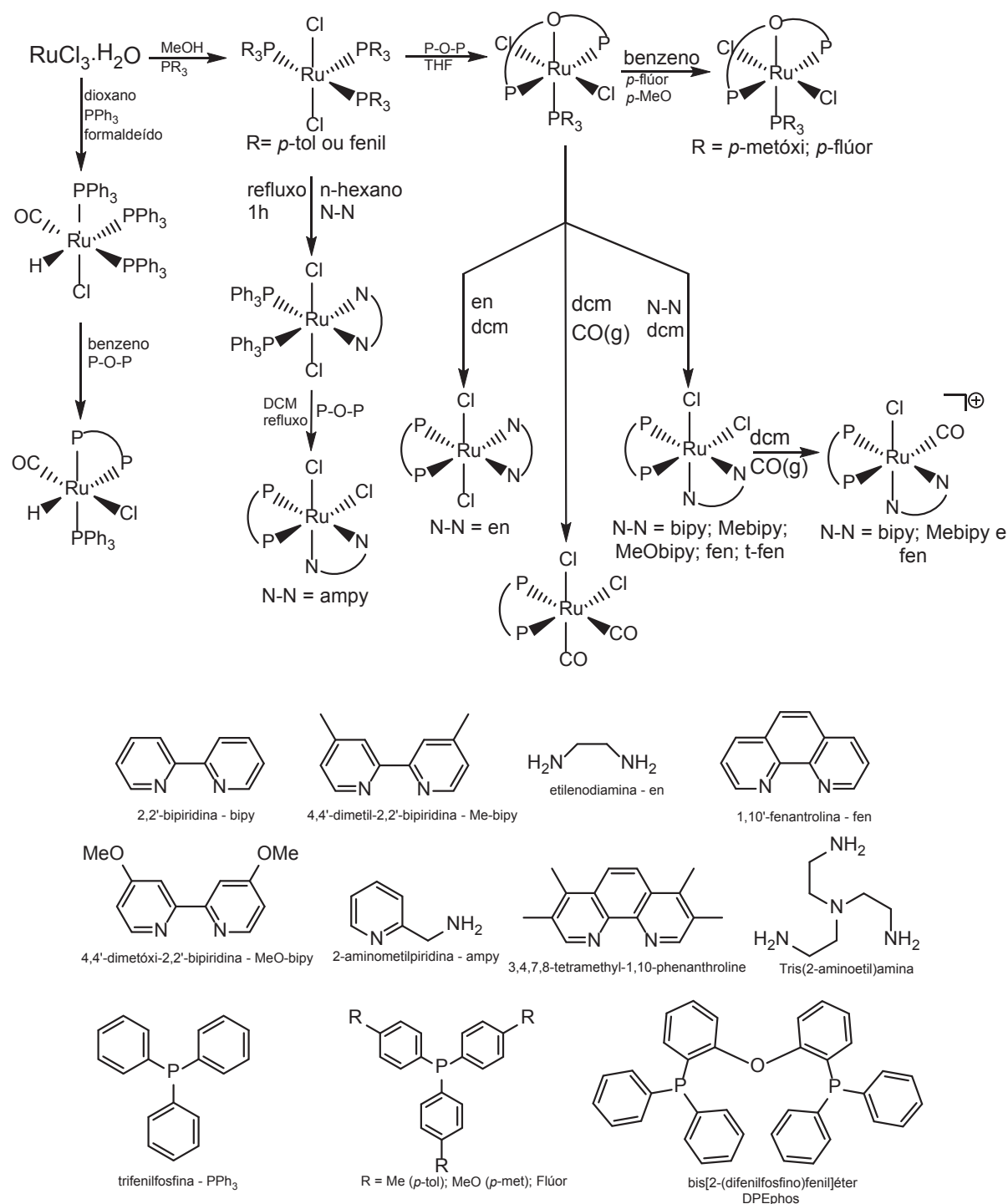
Uma suspensão de [RuCl₂(CO)(PPh₃)₂(dmf)] (100 mg, 0,124 mmol) e tren (30 µL) em 20 mL de MeOH foram refluxados por 4 horas. Em seguida o volume do solvente foi concentrado até 2 mL, e a adição de éter etílico precipitou o composto branco. O sólido foi filtrado e lavado com água, éter etílico, hexano, éter etílico e seco a vácuo. Rendimento: 0,071 g - 70 %. RMN ³¹P{¹H} (Acetona-d₆, 400 MHz, 273 K): δ 46,7 ppm PPh₃; RMN¹H: δ 7,65 - 7,12 (m, 15 H PPh₃), 4,71 – 4,34 (m, 6 H NH₂), 3,85 – 3,35 (m, 12H CH₂-tren); FTIR: (ν CO): 1980 cm⁻¹. Análise elementar C₂₅H₃₃N₄OCl₂PRu: Calculado: C 49,35; H 5,47; N 9,21. Encontrado: C 48,62; H 5,45; N 9,35.

4.4.2 *p,t*-[Ru(CO)(P{*p*-tol}₃)(tren)]Cl₂

Foi seguido o procedimento realizado para o complexo [Ru(CO)(PPh₃)(tren)]Cl₂, partindo de [RuCl₂(CO)(P{*p*-tol}₃)₂(dmf)] (100 mg, 0,112 mmol) Rendimento: 0,0784 g – 81 %. ³¹P{¹H} RMN (Acetona-d₆, 400 MHz): δ = 44,6 ppm *p*-tol, ¹H RMN: 2,40 (s, 9H CH₃-*p*-tol), 3,89 – 3,35 (m, 12H CH₂- tren), 4,71 – 4,34 (m, 6 H NH₂); FTIR: (ν CO): 1988 cm⁻¹

5 FLUXOGRAMA DAS SÍNTESES

Figura 17 - Fluxograma das rotas sintéticas para a obtenção dos complexos e os ligantes utilizados no trabalho



6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

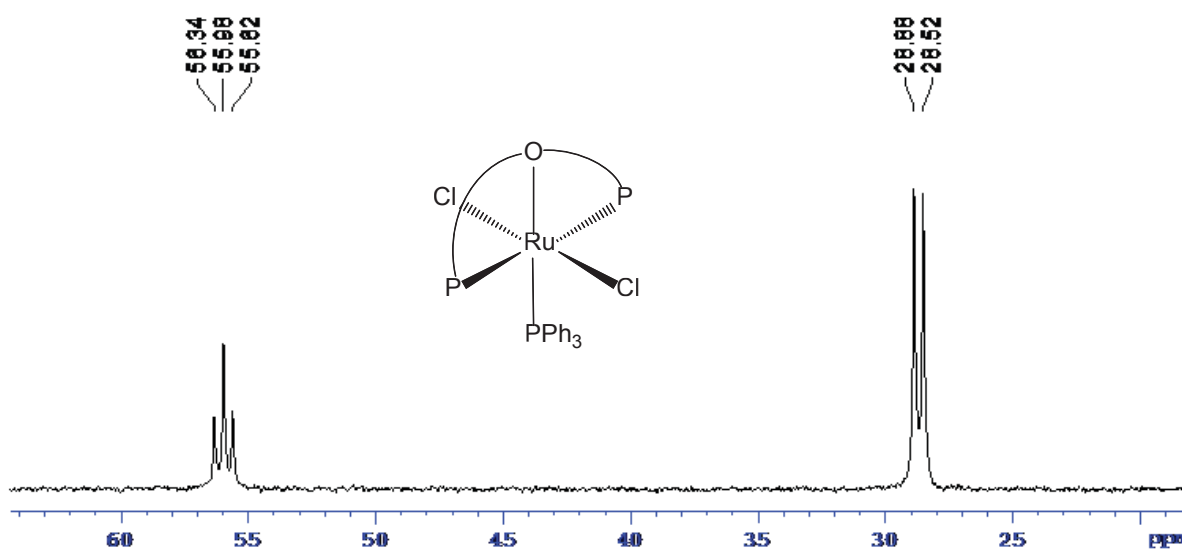
6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DA SÉRIE *mer*-[RuCl₂(P-O-P)(PR₃)]

6.1.1 ESPECTROSCOPIA DE RMN DE FÓSFORO E DE HIDROGÊNIO

A técnica de ressonância magnética nuclear de ³¹P é uma ferramenta indispensável para caracterização de compostos de coordenação que contém ligantes fosfínicos. Diferenças eletrônicas, tais como substituintes mais eletronegativos ligados aos átomos de fósforo, efeitos estéricos e tamanho de anel quelato causam alterações no ligante livre e também coordenado, os quais podem ser correlacionados aos deslocamentos químicos. Os complexos contendo DPEphos e monofosfinas foram caracterizados pela técnica de RMN de ³¹P{¹H}.

A síntese do complexo *trans, mer*-[RuCl₂(P-O-P)(PPh₃)] já foi relatada na literatura, mas difere-se da rota sintética aqui apresentada e os dados de RMN de ³¹P{¹H} (figura 18) são coerentes com os dados já descritos. [67]

Figura 18 - Espectros de rmn RMN de ³¹P{¹H} do complexo *trans, mer*-[RuCl₂(P-O-P)(PPh₃)] em DCM.



O espectro demonstrou um tripleto com deslocamento químico em δ 56,00 ppm com integração correspondente a um átomo de fósforo e com constante de acoplamento $^2J_{P-P}$ igual 29,38 Hz, o qual é atribuído à presença da trifenilfosfina na esfera de coordenação. Esse sinal deve-se à presença do ligante monofosfínico *cis* a outros dois átomos de fósforo equivalentes do ligante DPEphos. [67]

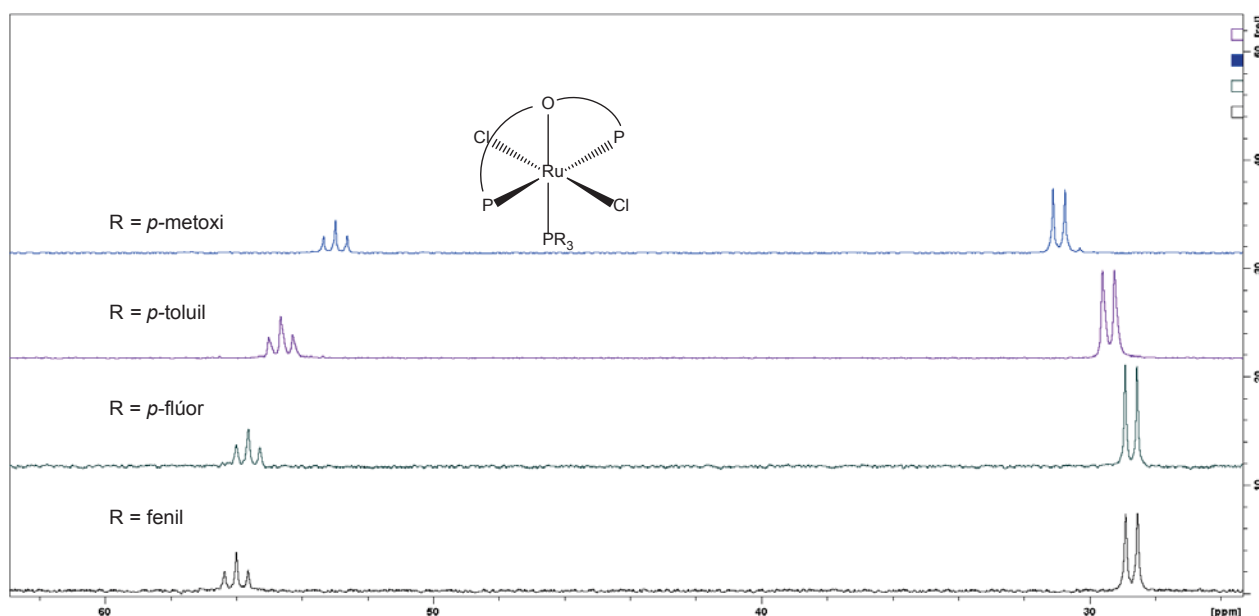
Por outro lado, espectro apresentou um duplete com deslocamento químico em 28,76 ppm, com integração correspondente a dois átomos de fósforo e com constante de acoplamento $^2J_{P-P}$ igual 29,40 Hz, devido a presença do ligante DPEphos na esfera de coordenação.

Os dados de espectroscopia de RMN de fósforo assim como os dados da literatura [67] indicam que os dois átomos de fósforo do ligante DPEphos estão em ambientes químicos equivalentes e o átomo de fósforo da monofosfina está ocupando um sítio de coordenação *trans* ao átomo de oxigênio do ligante DPEphos.

Os complexos contendo $P\{p\text{-tol}\}_3$ (tri-*p*-toluilsfosfina), $P\{p\text{-metoxi}\}_3$ (tri-*p*-metoxifosfina) e $P\{p\text{-flúor}\}_3$ (tri-*p*-fluorfosfina) foram sintetizados e isolados e apresentaram um perfil espectral semelhante ao complexo anterior. A monofosfina trifenilfosfina do complexo precursor foi substituída pela monofosfina tri-*p*-metoxifosfina na reação.

Os espectros dos três produtos obtidos (*R* = fenil; *p*-metoxi, *p*-toluil e *p*-flúor) apresentaram um tripleto e um duplete (figura 19), em um ambiente mais desprotegido e mais protegido respectivamente.

Figura 19 - Espectros de rmn de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos *trans*, *mer*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PR}_3)]$ em CH_2Cl_2 .



A análise dos deslocamentos químicos de fósforo para a série de compostos $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PR}_3)]$ (*R* = *p*-metoxi, *p*-toluil e fenil) revelou uma tendência de aumento nos deslocamentos químicos do tripleto (correspondente à monofosfina de cada

complexo) para regiões mais desblindadas do espectro, de acordo com a diminuição da basicidade das fosfinas ($\text{PPh}_3 < \text{P}\{p\text{-tol}\}_3 < \text{P}\{p\text{-metoxi}\}_3$) (Tabela 1) [116].

De outra maneira, sugere-se que os deslocamentos químicos dos átomos de fósforo correspondentes à bifosfina DPEphos torna-se mais desblindado quanto mais básica é a monofosfina coordenada em posição *cis*. Pode-se então propor que isso é decorrente do efeito sinérgico que os ligantes fosfínicos apresentam nos compostos de coordenação, ou seja, maiores retrodoações metal-ligante, maiores deslocamentos químicos de fósforo.

Os deslocamentos químicos $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e os respectivos valores de constante de acoplamento $^2J_{\text{P-P}}$ estão na tabela 1 e concordam com valores de deslocamentos químicos de fósforo de complexos análogos publicados na literatura.[67]

Tabela 1 - Valores de deslocamentos químicos de fósforo e os respectivos valores de constante de acoplamento para os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PR}_3)]$.

Complexo	duplete		triplete		pKa R
	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm)	$^2J_{\text{P-P}}$ (Hz)	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm)	$^2J_{\text{P-P}}$ (Hz)	
$[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PR}_3)]$ R = fenil	28,68	29,40	56,95	29,40	2,73
$[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PR}_3)]$ R = $\text{P}(p\text{-tol})_3$	29,38	29,60	54,69	29,50	3,84
$[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PR}_3)]$ R = $\text{P}(p\text{-metoxi})_3$	30,91	29,10	52,90	29,30	4,57
$[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PR}_3)]$ R = $\text{P}(p\text{-flúor})_3$	28,72	29,60	55,62	28,62	1,97

6.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA OBTIDA PARA O COMPLEXO *mer*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)]$

Obteve-se cristais do composto *mer*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)]$ pela lenta difusão de éter em cujo solvente o composto é insolúvel, na solução de DCM do complexo sintetizado e a sua estrutura cristalográfica está ilustrada na figura 20.

Comparando-se as principais distâncias desse complexo com o complexo *mer*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PPh}_3)]$ publicado na literatura, percebe-se que a distância P-Ru da monofosfina $\text{P}(p\text{-tol})_3$ é de 2,2688 Å e enquanto que, no complexo que contém a PPh_3 , a distância é de 2,2563 Å.

Já as distâncias P-Ru provenientes da bifosfina DPEphos no complexo desse trabalho, é de 2,3543 Å e 2,3552 Å. Valores próximos ao do complexo contendo PPh₃, 2,3556 Å e 2,3481 Å.

No complexo sintetizado nesse trabalho, percebe-se que os valores das distâncias P-Ru dos átomos de fósforo em posição *trans* da bifosfina estão cerca de 0,1 Å mais longas que a distância P-Ru da monofosfina P(*p*-tol)₃. Fato decorrente da influência *trans* que os ligantes fosfínicos exercem.

Nesse caso então, os átomos de fósforo acabam competindo pela nuvem π do metal, enfraquecendo a retroligação P-Ru. E de maneira oposta, o átomo de fósforo da monofosfina que está *trans* ao átomo de oxigênio do fragmento feniléter da DPEphos, o qual é considerado um fraco doador π , fortalece a retroligação M-P *trans* a ele. Então, também é plausível destacar que o deslocamento químico proveniente do fósforo da monofosfina (triplete) é cerca de 15 ppm maior que o deslocamento químico (duplete) proveniente dos átomos da DPEphos, consequência do efeito sinérgico que os ligantes fosfínicos apresentam. Já a distância O-Ru *trans* a P(*p*-tol)₃ é 0,014 Å mais longa que no complexo que possui a PPh₃ *trans* ao oxigênio, fruto da maior capacidade de doação σ do par isolado da P(*p*-tol)₃.

Figura 20 – Representação ORTEP cristalográfica do complexo *mer*-[RuCl₂P-O-P](P{*p*-tol}₃).

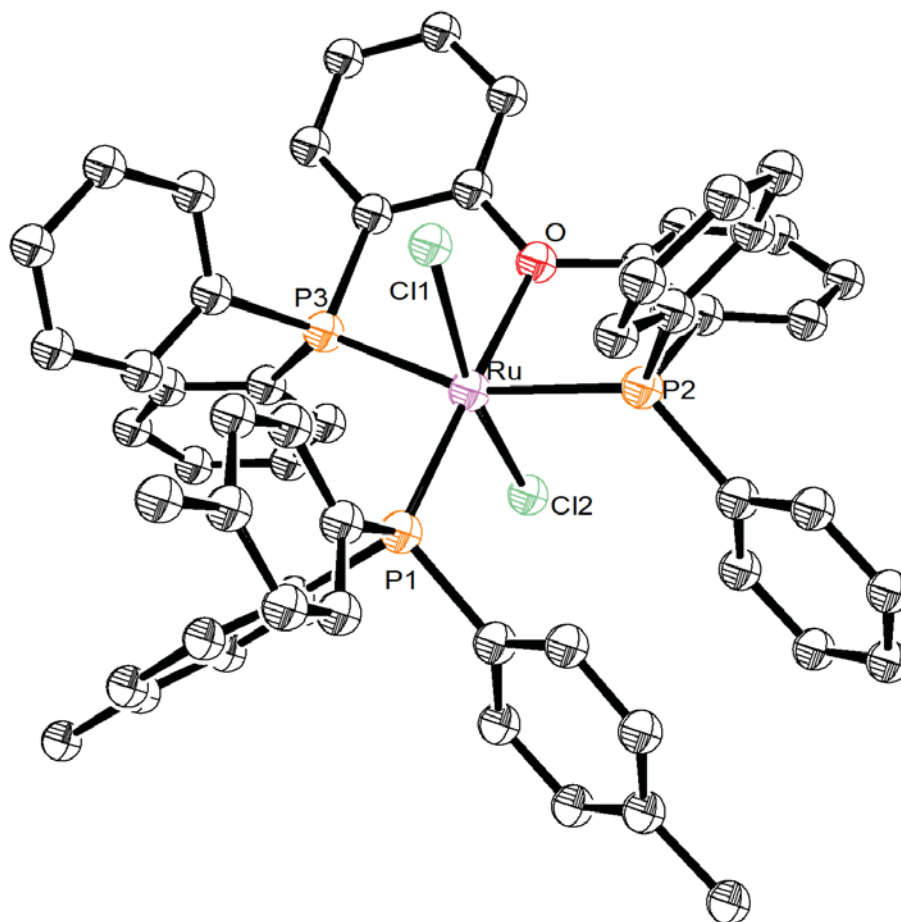


Tabela 2 - Distâncias de ligações selecionadas para o complexo *mer*-[RuCl₂(P-O-P)(P{*p*-tol}₃)].

Ligação	Distância (Å)	Ângulo (°)	
O—Ru	2,2490 (3)	P3-Ru-P2	158,1
Cl1—Ru	2,4075 (11)	P3-Ru-P1	100,0
Cl2—Ru	2,4125 (11)	P2-Ru-P1	101,0
Ru—P1	2,2688 (11)	Cl1-Ru-Cl2	165,7
Ru—P3	2,3543 (12)		
Ru—P2	2,3552 (12)		

O valor do ângulo de mordida P-Ru-P no complexo contendo P(*p*-tol)₃ é 158,1°, ligeiramente menor que no complexo contendo PPh₃, que possui valor de 158,5°. Os ângulos P3-Ru-P1, P2-Ru-P1 e Cl1-Ru-Cl2 são 100,0°, 101,0° e 165,7°

respectivamente, confirmando que a geometria do rutênio no complexo é de um octaedro distorcido.

6.1.3 RMN DE HIDROGÊNIO

Pode-se notar também o efeito causado nos deslocamentos químicos dos hidrogênios em posição *orto* à substituição no anel da monofosfina. Observa-se que o sinal de hidrogênio mais blindado é o sinal de hidrogênio das metoxilas com deslocamento químico δ 3,69 ppm (Tabela 3). Esse grupo substituinte é um ativador orto-para mais forte que o flúor, o que então explica o deslocamento químico mais protegido dos átomos de hidrogênio orto à metoxila presente na fosfina tri-*p*-metoxifosfina. [117]

Tabela 3 - Deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio *orto* em relação à substituição nos anéis dos ligantes PR_3 .

Complexo	H <i>orto</i>
	δ ^1H (ppm)
$[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PR}_3)]$ R = <i>p</i> -tol	6,62
$[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PR}_3)]$ R = <i>p</i> -metoxi	6,34
$[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PR}_3)]$ R = <i>p</i> -fluor	6,51

6.1.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA

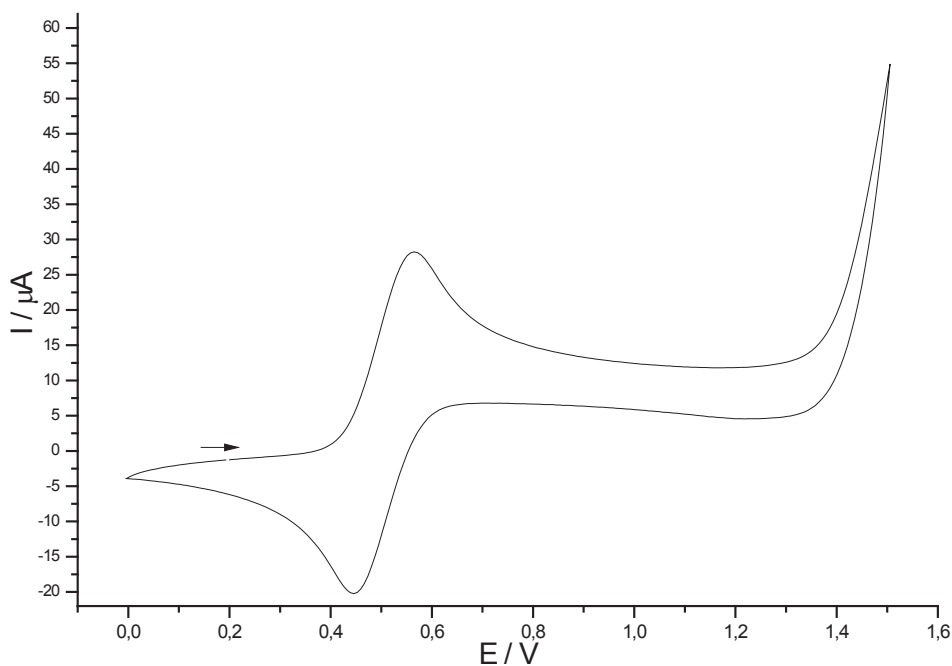
Embora o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PPh}_3)]$ seja conhecido na literatura, nenhuma menção foi feita quanto ao seu comportamento eletroquímico. O voltamograma cíclico do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PPh}_3)]$, sintetizado a partir do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, é apresentado na Figura 21.

Os complexos dessa série apresentaram na técnica de voltametria cíclica um processo reversível em torno de 0,5 V atribuído à oxidação do par RuII/RuIII . O potencial de meia onda observado para estes compostos podem ser comparados com valores obtidos para os compostos contendo a unidade " $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})]$ " próximos a 0,6 V. [118]

Os voltamogramas observados para os complexos da série *mer*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PR}_3)]$ são característicos de compostos contendo a unidade " $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})]$ " e um deles

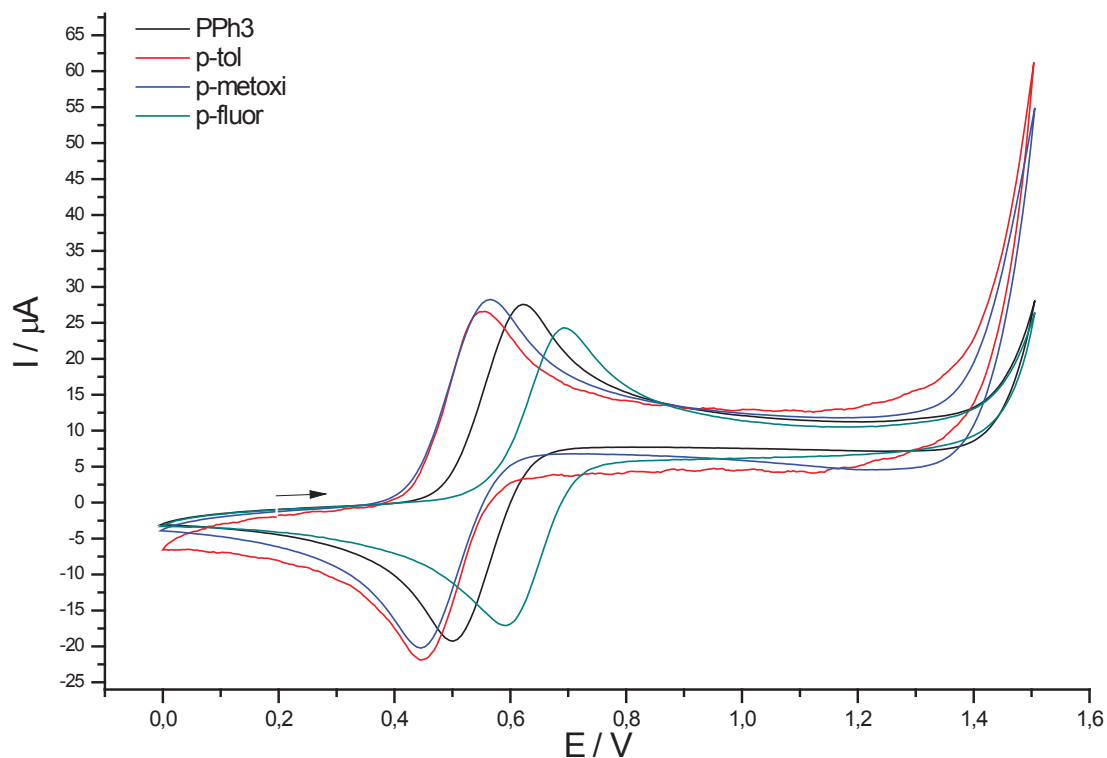
está representado na Figura 21. Enquanto que os processos de oxidação estão relacionados na Tabela 4.

Figura 21 - Voltamograma cíclico do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PPh}_3)]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em DCM, PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .



Na Figura 22 observa-se que os valores de potenciais de oxidação, para os quatro compostos da série $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{monofosfina})]$, onde é possível notar uma tendência de diminuição dos valores de oxidação do centro metálico com o aumento da basicidade da monofosfina (tabela 4).

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)]$, $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{P}\{p\text{-metoxi}\}_3)]$, $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{P}\{p\text{-fluor}\}_3)]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em DCM, PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .



O complexo que apresentou maior valor de potencial de meia onda foi o complexo que contém a tri-*p*-fluorfenilfosfina $E_{1/2} = 0,56 \text{ V}$, ligante que possui menor valor de pK_a de 1,97, seguido pelo complexo contendo trifenilfosfina, $E_{1/2} = 0,56 \text{ V}$ ($pK_a = 2,73$). Os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{P}\{p\text{-metoxi}\}_3)]$ apresentaram os mesmos valores de meia onda porém os ligantes monofosfínicos possuem valores de pK_a diferentes ($pK_a \text{ P}\{p\text{-tol}\}_3 = 3,84$ e $\text{P}\{p\text{-metoxi}\}_3 = 4,57$).

Essas variações de valores de potencial de meia onda podem ser correlacionadas pelos valores de pK_a dos ligantes monofosfínicos. Ligantes contendo átomos de fósforo doadores mais básicos tendem a injetar mais elétrons nos íons metálicos centrais, deixando-os mais ricos em elétrons. Esse efeito desloca os potenciais de oxidação centrados no metal para potenciais menos positivos, facilitando o processo redox.

Tabela 4 - Valores de pico anódico (E_{pa}), pico catódico (E_{pc}), diferença entre os valores de pico anódico e catódico, $E_{1/2}$, razão entre I_{pa} e I_{pc} e valor de R^2 .

Complexos	E_{pa}/V	E_{pc}/V	$(E_{pa} - E_{pc})/V$	$E_{1/2}/V$	$ I_{pa}/I_{pc} $	R^2 (I_p vs $v^{1/2}$)	pKa monofosfina
[RuCl ₂ (P-O-P)(P{ <i>p</i> -fluor} ₃)]	0,69	0,59	0,10	0,64	1,049	0,9989	1,97
[RuCl ₂ (P-O-P)(PPh ₃)]	0,62	0,50	0,12	0,56	1,015	0,9989	2,73
[RuCl ₂ (P-O-P)(P{ <i>p</i> -tol} ₃)]	0,55	0,45	0,10	0,50	1,013	0,9990	3,84
[RuCl ₂ (P-O-P)(P{ <i>p</i> -metoxi} ₃)]	0,56	0,43	0,13	0,50	1,011	0,9987	4,57
Ferroceno	0,68	0,59	0,09	0,63	1,07	0,9951	

Foram feitos também estudos de variação de velocidade para verificar a reversibilidade dos sistemas. Observa-se na figura 23 os voltamogramas para o complexo precursor *mer*-[RuCl₂(P-O-P)(PPh₃)] nas velocidades de 20 mV.s⁻¹ a 100 mV.s⁻¹.

De acordo com a equação de Randles-Sevcik $I_p = (2,69 \cdot 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_o^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2}$ (Eq. 5) pode-se inferir que o pico de corrente é proporcional à raiz quadrada da velocidade [119]. Da relação entre $v^{1/2}$ versus I_{pa} obtida para o complexo *mer*-[RuCl₂(P-O-P)(PPh₃)] é apresentada na figura 24, pode ser observado um processo muito próximo de linear, com um valor de coeficiente de correlação linear (R^2) próximo à unidade, o qual é indicativo de processos reversíveis. Os demais complexos da série *mer*-[RuCl₂(P-O-P)(PR₃)] também apresentam valores de R^2 próximos à unidade, como pode ser visto na Tabela 4.

Figura 23 - Voltamogramas cíclicos em velocidades de 20 mV.s^{-1} a 100 mV.s^{-1} para o complexo $mer\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PPh}_3)]$ $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em DCM PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

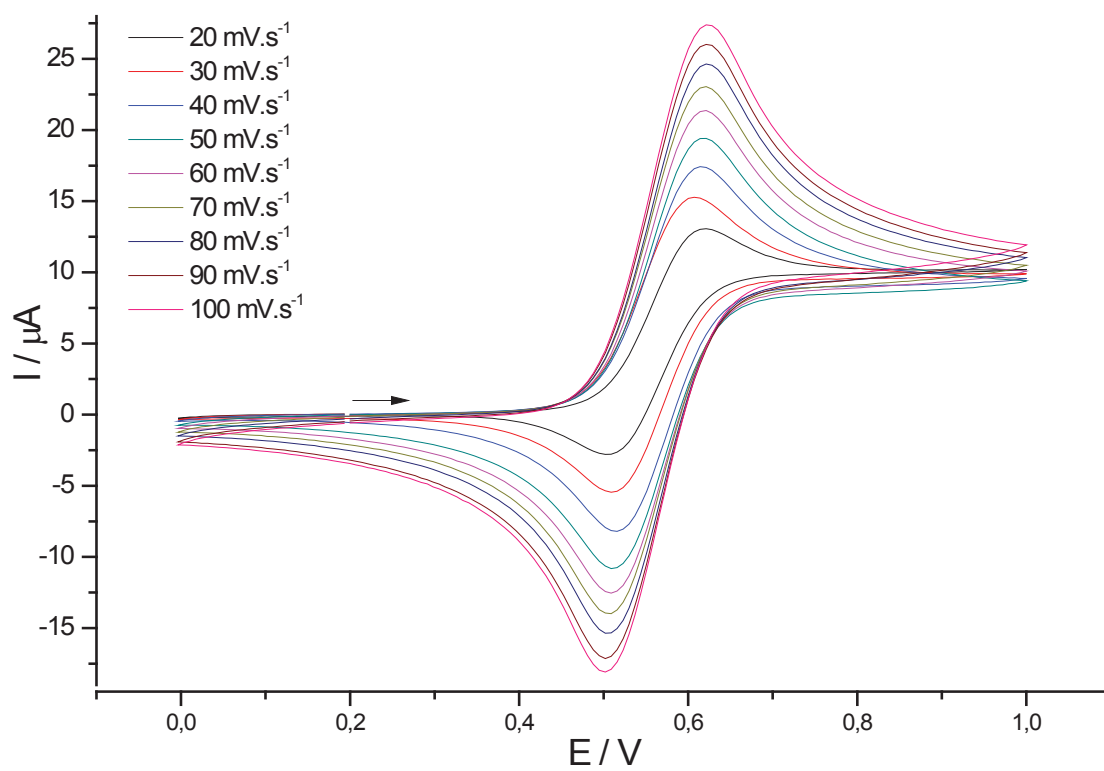
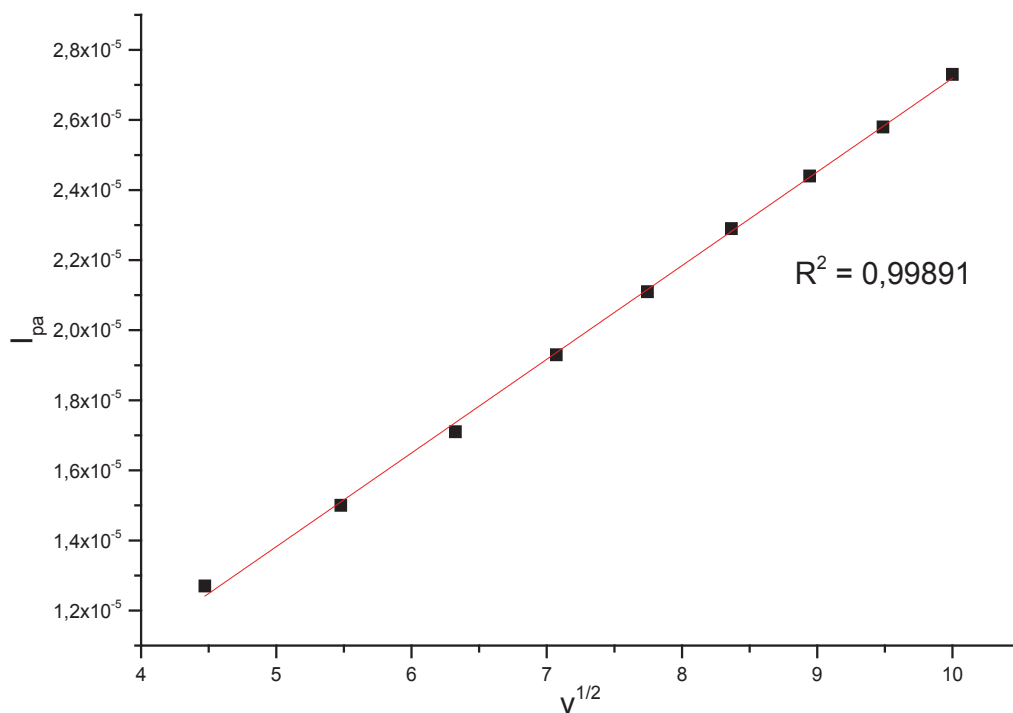


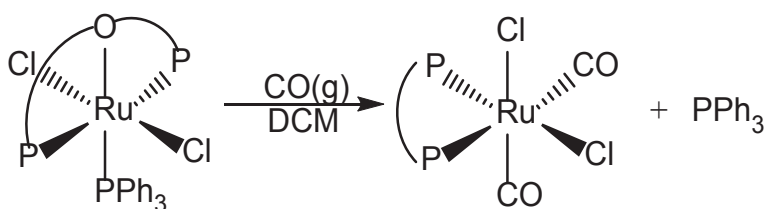
Figura 24 - Gráfico de $\nu^{1/2}$ versus Ipa para o complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PPh}_3)]$.



6.1.5 REATIVIDADE DO COMPLEXO PRECURSOR $\text{mer-}[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PPh}_3)]$ FRENTE À MOLÉCULA DE CO

O complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PPh}_3)]$ foi solubilizado em DCM e submetido à atmosfera de monóxido de carbono, sob agitação constante, conforme representado na equação química na figura 25.

Figura 25 - Equação da reação de formação do produto $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{P-P})]$.



O complexo formado de fórmula $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{P-P})]$ revelou espectro de rmn de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ característico de dois fósforos na esfera de coordenação em ambientes químicos distintos (Figura 26).

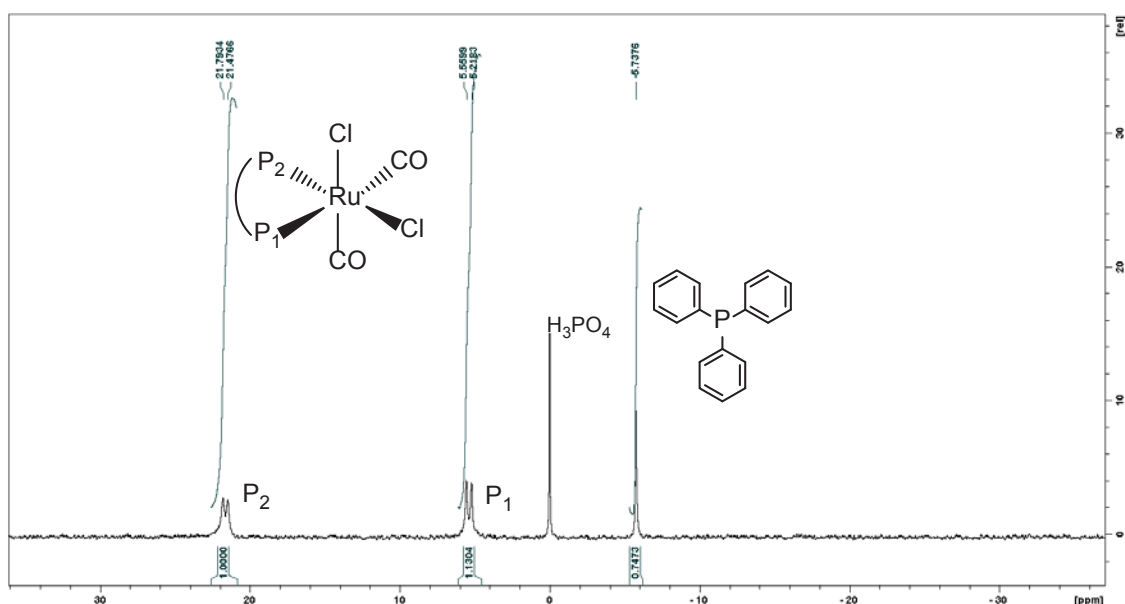
Na literatura são encontrados compostos que apresentam comportamento em RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ similar aos aqui estudados, como por exemplo, o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{py})_2]$ (dppb = 1,4-bis(difenilfosfina)butano) que possui deslocamento químico em δ 40.4 ppm, cujos fósforos estão *trans* à piridina, um ligante com efeito *trans* intermediário ao cloro [120]. Já o complexo *cc*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{dppb})]$ onde um átomo de fósforo encontra-se *trans* ao Cl, apresenta um deslocamento químico em δ 32.8 ppm, e o complexo *ct*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{dppb})]$ cujos átomos de fósforo encontram-se *trans* à carbonila, o deslocamento químico é em δ 6.9 ppm.

Observa-se dois dubletos em aproximadamente δ 21,6 e δ 5,4 ppm, que corresponde a núcleos de fósforo não equivalentes, com constante de acoplamento em torno de $^2J_{\text{P-P}}$ 27 Hz. O deslocamento em δ 5,4 ppm é um valor coerente com o fato de o átomo de fósforo ocupar a posição *trans* ao CO, enquanto o átomo de fósforo *trans* ao cloreto apresenta deslocamento próximo de δ 21,6 ppm. É importante ressaltar as mudanças nos dois sinais do precursor. Neste caso os átomos de fósforo da bifosfina têm seu sinal alterado de δ 28,68 para δ 5,5 e δ 21,6 ppm, quando ocorre a formação do complexo carbonil.

As mudanças de ambiente químico dos átomos de fósforo da bifosfina (fósforo *trans* a fósforo para *trans* a cloreto e *trans* a CO) se traduzem em variação dos valores dos seus deslocamentos químicos.

Isso é reflexo do fato que átomos de fósforo *trans* a ligantes que possuem a propriedade de acidez π , como no caso o CO, maior a tendência do ligante fosfínico *trans* ao monóxido de carbono possuir deslocamentos químicos em valores mais baixos que para átomos de fósforo *trans* a ligantes que possuem efeito *trans* intermediários como o cloro ou a bipyridina [10]. Neste caso a explicação mais plausível para justificar o deslocamento químico do átomo de fósforo para campo mais alto é considerar o fato como consequência do efeito competitivo entre dois fortes receptores π (P e CO), deixando assim o fósforo *trans* ao CO pobre em elétrons π , ou seja, ocorre o enfraquecimento da retroligação Ru-P.

Figura 26 - Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{P-P})]$ (P-P = DPEphos) em CH_2Cl_2 da solução do meio reacional.

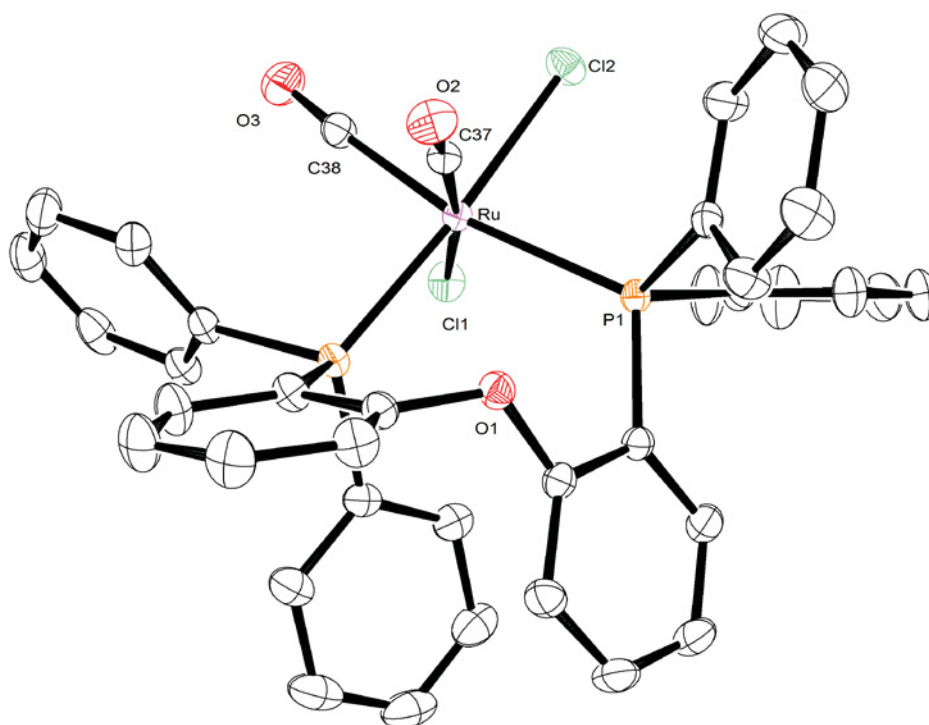


A constatação do enfraquecimento da ligação Ru-P foi investigada a partir de dados obtidos através da técnica de difração de raios x de monocristal [121].

Foram obtidos cristais do composto $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{P-P})]$ por lenta evaporação de solvente (diclorometano e éter etílico) à temperatura ambiente. Sua estrutura foi determinada e está disposta na figura 27.

Os átomos em torno do metal central apresentam geometria de um octaedro distorcido. O complexo apresenta dois átomos de fósforo da DPEphos, dois átomos de carbono do grupo carbonila terminal e dois cloretos na esfera de coordenação. Um dos ligantes carbonila está em posição *trans* ao fósforo da DPEphos, confirmando as especulações feitas através da interpretação da técnica de ressonância magnética de fósforo.

Figura 27 - Estrutura cristalográfica do complexo *cis*-[RuCl₂(CO)₂(P-P)].



É importante ressaltar a distância Ru–P do átomo de fósforo *trans* ao CO, sendo esta 2,454 Å (Tabela 5). Esta distância é consideravelmente mais longa do que a obtida para o Ru–P *trans* ao Cl, 2,351 Å. A diferença provém do forte caráter π aceitador do CO competindo com o átomo de P *trans* pelo os mesmos elétrons centrais do rutênio. O contrário para o ligante Cl que é um ligante doador π , com capacidade de deslocar então elétrons no sentido Cl–Ru e consequentemente deslocar elétrons ao ligante P, fortalecendo a ligação Ru–P. De forma geral, as distâncias das ligações metal-ligante nesta estrutura comprovam o efeito da influência *trans*.

Tabela 5 - Principais distancias selecionadas de ligação do complexo *cis*-[RuCl₂(CO)₂(P-P)].

Ligações	Distâncias (Å)
Ru-Cl <i>trans</i> CO	2,461
Ru-Cl <i>trans</i> P	2,439
Ru-P <i>trans</i> CO	2,454
Ru-P <i>trans</i> Cl	2,351
CO <i>trans</i> Cl	1,131
CO <i>trans</i> P	1,100
C-Ru <i>trans</i> Cl	1,865
C-Ru <i>trans</i> P	1,954

Há também um destaque para as diferenças de comprimento de ligações dos ligantes CO. Nota-se que a distância CO que está trans ao ligante Cl (ligante doador π) é 0,031 Å mais longa que o outro CO trans ao átomo de P (ligante aceitador π). A diferença nas distâncias de ligação CO pode ser explicada pelo fato de que o ligante carbonil recebe elétrons do metal em orbitais moleculares de natureza π^* em relação a molécula de CO. E essa deslocalização dos elétrons em direção a esses orbitais do CO, enfraquecem a ligação CO. Ou seja, a presença de um ligante π doador trans ao CO enfraquece a ligação CO. Mas se avaliarmos as distâncias de ligação C-Ru, o ligante Cl trans ao carbono terminal fortalece essa ligação *trans* a ele. Observa-se que a distância C-Ru trans ao Cl é de 1,865 Å enquanto a ligação C-Ru trans ao fósforo é de 1,954 Å.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DA SÉRIE $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$

6.2.1 ESPECTROSCOPIA DE RMN DE FÓSFORO

O complexo precursor *trans, mer*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PPh}_3)]$ demonstrou reatividade frente aos ligantes N-N (bipy, Me-bipy, MeO-bipy, fen, tfen, ampy e en). Nos casos em que os ligantes N-N foram bipy, Mebipy, MeObipy, fen, tetrafen e ampy os espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ gerados pelos produtos isolados das reações apresentaram um conjunto de dois dupletos (figura 28), fato que concorda com a saída do ligante PPh_3 da esfera de coordenação e então a permanência do ligante DPEphos. Pode-se também afirmar que o ligante bifosfínico mantém-se na forma bidentada, pois os espectros não revelaram sinais em regiões negativas.

Os valores de deslocamentos químicos para os compostos de fórmula geral *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ e os valores das constantes de acoplamentos $^2J_{\text{P-P}}$ são os seguintes: N-N = bipy δ 32,00 e 38,10 ppm $^2J_{\text{P-P}}$ = 32,40 Hz; Me-bipy δ 33,10 e 38,80 ppm $^2J_{\text{P-P}}$ = 31,90 Hz; MeO-bipy δ 34,20 e 40,30 ppm $^2J_{\text{P-P}}$ = 32,40 Hz; ampy δ 37,60 e 46,60 ppm $^2J_{\text{P-P}}$ = 34,60 Hz; fen δ 32,60 e 38,80 ppm $^2J_{\text{P-P}}$ = 32,20 Hz; 33,45 e 40,05 ppm.

Nesses complexos, os átomos de fósforo do ligante bifosfínico estão ocupando posições *cis* um em relação ao outro e ainda estão em ambientes químicos não equivalentes para os ligantes N-N = bipy, Mebipy, MeObipy, ampy, fen e tetrafen. Os valores das constantes de acoplamento $^2J_{\text{P-P}}$ entre os átomos de fósforos estão de acordo com essas proposições. Dessa forma, pode-se afirmar que os átomos de cloro estão em posição *cis* um em relação ao outro.

Para os complexos dessa série pode-se correlacionar os valores de pKa dos ligantes N-Heterocíclicos presentes na esfera de coordenação, como a MeObipy, Mebipy, bipy, fen e tetrafen com os deslocamentos de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do átomo de fósforo *trans* ao nitrogênio dos ligantes N-N doadores, conforme citado na Tabela 6.

Com os dados de difração de monocristais, pode-se avaliar as relações entre deslocamentos químicos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, distâncias de ligação P-Ru, ângulo de ligação P-Ru-P e pKa dos ligantes N-N doadores. Os valores de deslocamentos químicos de fósforo são relativos ao átomo de fósforo *trans* ao átomo de nitrogênio dos respectivos ligantes N-N doadores (tabela 6).

O deslocamento químico do átomo de fósforo é sensível ao tipo de N doador (sp^2 e/ou sp^3) coordenado ao rutênio, ou seja varia de 30,0 a 33,0 ppm e de 51,0 a 62,0 ppm em complexos que possuem apenas N (sp^2) e pelo menos um N (sp^3) coordenado ao metal, respectivamente (tabela 6). Como descrito na literatura [122], os átomos de fósforo *trans* ao átomo de nitrogênio da bipyridina têm seus deslocamentos químicos próximos a 30 ppm. Assim é plausível que o átomo de fósforo *trans* ao átomo de nitrogênio na família de compostos *cis*, *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ aparecem mais blindados que os átomos de fósforo *trans* ao átomo de cloro.

Avaliando-se os valores de deslocamentos químicos para os espectros de fósforo da série de compostos contendo os ligantes N-N doadores (iminas), observa-se uma maior desblindagem dos núcleos de fósforo em função do aumento do pKa do ligante N-N (MeO-bipy = 5.74; Me-bipy = 4.92; fen = 4.86; bipy 4.44). Isso acontece devido a maiores doações sigma dos ligantes N-N que deixam o centro metálico mais rico em elétrons, deslocando os valores de potenciais para valores mais negativos, conforme será confirmado por experimentos eletroquímicos. Deste modo, os átomos de fósforo apresentam maiores deslocamentos químicos pela ação sinérgica que os ligantes fosfínicos apresentam. [123]

Tabela 6 - Valores de pKa dos respectivos ligantes N-N, deslocamentos químicos de rmn de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, distâncias Ru-P (P *trans* a N) e ângulos de ligação P-Ru-P.

Complexo	pKa - (N-N doador)	$\delta \text{ } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ – P <i>trans</i> N.	Distância Å	Ângulo P-Ru-P
$[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{bipy})]^a$	4,40 ^[100]	32,00	2,332	100,85
$[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{Mebipy})]$	4,58	32,20	2,362	100,01
$[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{MeObipy})]$	5,74 ^[124]	34,00	2,340	99,42
$[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{fen})]$	4,96	32,80	2,342	100,75
$[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{tfen})]$	6,31 ^[125]	33,50	2,368	100,55
$[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{ampy})]$	2,04 (py) e 8,79 (NH ₂)	37,60 e 46,60	2,339	100,56
$[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{en})]$	10,71	43,60	2,304	98,61

^aValores de distância, deslocamento químico e ângulo de ligação obtidos na literatura.

Para o complexo contendo o ligante ampy, pode-se observar que mesmo o átomo de fósforo ocupar o sítio *trans* ao um ligante π aceitador (nitrogênio sp^2 do anel piridínico), o deslocamento químico do fósforo para esse átomo *trans* a N_{py} (δ 37,60 ppm) é relativamente mais alto que os outros complexos da série (comparado aos valores de deslocamentos de fósforo *trans* a N_{py}), pois o N_{py} possui a capacidade de sofrer retroligação. Pode-se dizer então que há uma competição pelos elétrons do centro metálico entre a fosfina e o ligante N doador.

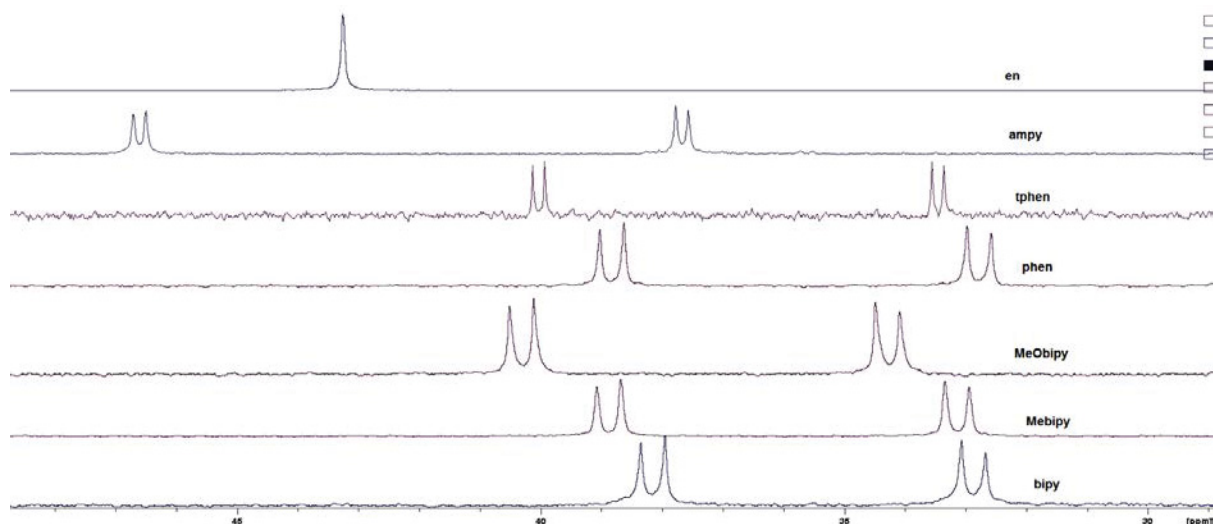
Mas o fato que leva o complexo a revelar sinal de RMN de fósforo mais desblindado, pode ser explicado pela presença de um grupo $-NH_2$ com basicidade elevada, $pK_a = 8,79$, coordenado ao centro metálico. Então é plausível propor que o centro metálico sofre maior doação sigma, pois o átomo de N sp^3 contrabalança ou até supera a acidez π presente no ligante ampy (N sp^2 do anel piridínico) e consequentemente intensifica a retrodoação π metal-ligante Ru-P.

Pode-se também fazer uma avaliação do ângulo de quelato P-Ru-P com relação à basicidade do ligante N-N doador presente na esfera de coordenação. Para os dois complexos contendo ligantes N-N doadores fen e tfen, o menor ângulo de ligação P-Ru-P foi o composto contendo o ligante 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina, que possui o maior pK_a .

Para o grupo de complexos contendo bipyridinas (bipy, Mebipy e MeObipy), a ordem de pK_a é a seguinte: bipy < Mebipy < MeObipy. Os respectivos valores dos ângulos de quelato P-Ru-P são: N-N bipy – 100,85°; N-N Mebipy – 100,01°; N-N MeObipy – 99,42°. Há uma relação para esses compostos entre os valores de pK_a do ligante N-N doador e o respectivo ângulo de quelato do ligante P-P, ou seja, menores ângulos de quelato do ligante bifosfínico enquanto maiores valores de pK_a dos ligantes N-N doadores.

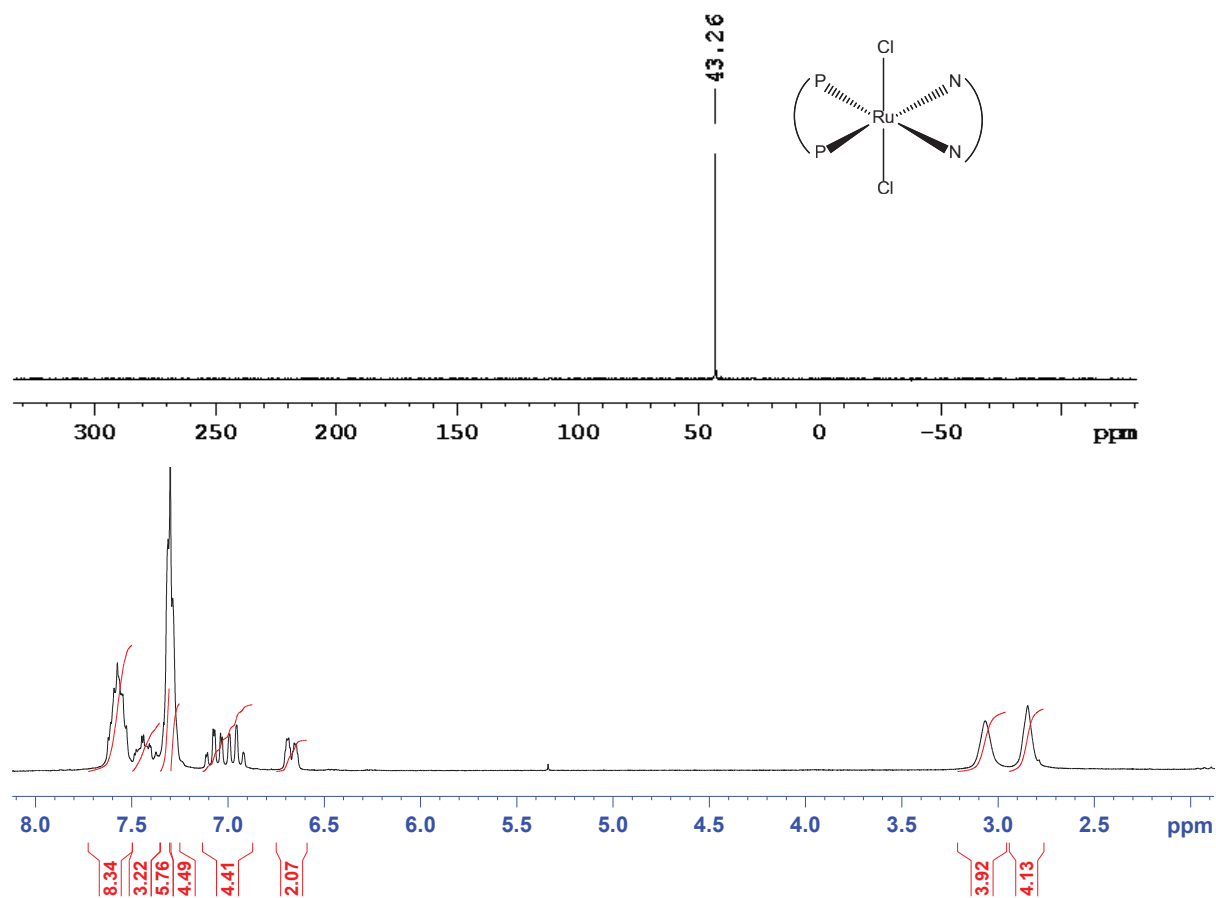
Para os dois compostos contendo fenantrolinas, o menor ângulo, apesar de pequena diferença, é para o complexo que contém o ligante N-N com maior basicidade. O complexo com menor ângulo de ligação P-Ru-P foi o composto contendo o ligante N-N doador etilenodiamina.

Figura 28 -Espectro de rmn de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos produtos obtidos das reações entre o complexo precursor $\text{mer-}[\text{RuCl}_2(\text{P-O-P})(\text{PPh}_3)]$ com os ligantes bipy, Me-bipy, MeO-bipy, fen, tfen ampy e en.



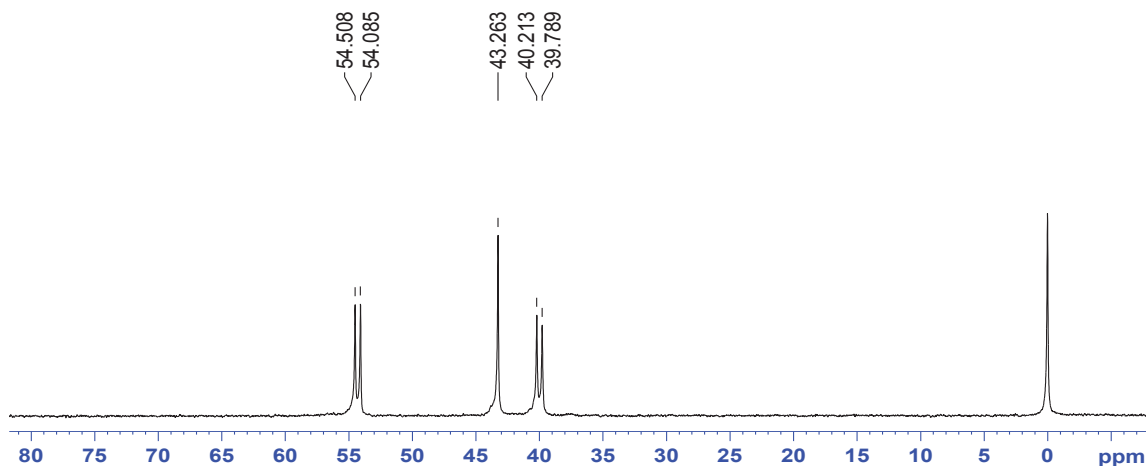
Já para o complexo contendo o ligante N-N doador etilenodiamina (en), o espectro de RMN de fósforo demonstrou apenas um simpleto em 43,26 ppm (figura 29). A presença de um simpleto apenas, indica que o ligante en está *trans* em relação ao ligante DPEphos. A molécula então possui um plano de reflexão que está entre os diedros N-Ru-N e P-Ru-P. Para o mesmo composto, os hidrogênios do grupo NH_2 e para o grupo CH_2 , são equivalentes. Ou seja, o ligante etilenodiamina (os grupos $-\text{NH}_2$) pertence ao mesmo plano que contém os átomos de fósforo e que refletem os átomos de cloro em *trans*.

Figura 29 - Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e de ^1H do produto obtido da reação entre o complexo precursor *mer*- $[\text{RuCl}_2(\text{P}-\text{O}-\text{P})(\text{PPh}_3)]$ e o ligante N-N en.



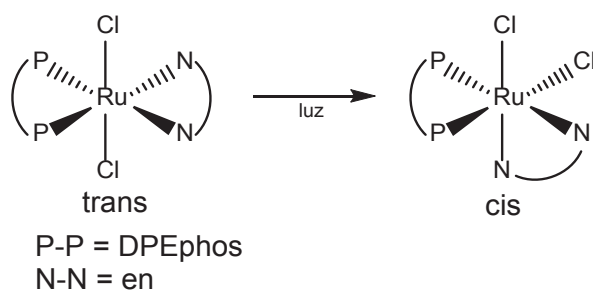
Esse complexo quando mantido em solução de DCM e submetido à luz durante uma semana, mostra uma mudança no perfil do espectro de fósforo (figura 30).

Figura 30 - Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ – N-N = en exposto à luz durante uma semana em solução de CH_2Cl_2 .



Essa mudança no espectro de fósforo sugere uma isomerização do composto. A isomerização sugerida para o composto acima está exemplificada na figura 31.

Figura 31 - Proposta de isomerização observada no espectro de RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ – N-N = en.



No espectro surgiram um novo conjunto de dois dupletos, um simpleto em 54,30 ppm atribuído ao P trans ao átomo de cloro e outro em 39,90 ppm referente ao P trans ao N, com constante de acoplamento de 34,30 Hz característico de átomos de fósforos em ambientes químicos não equivalentes em posição *cis*. A ausência de sinal de fósforo em regiões negativas do espectro, o que sugere a permanência na esfera de coordenação do ligante fosfínico.

6.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Através da técnica de difusão lenta de *n*-hexano na solução dos complexos em diclorometano ou cloroformio, obteve-se monocristais dos compostos acima citados e então determinou-se as estruturas através da técnica de difração de raios X. As

estruturas para os complexos podem ser vistos abaixo. A tabela 7 fornece as distâncias selecionadas para o complexo *trans*-[RuCl₂(P-P)(en)].

Foram obtidos cristais do complexo *trans*-[RuCl₂(P-P)(en)]. É possível confirmar as especulações efetuadas através das interpretações das técnicas espectroscópicas em relação à configuração dos ligantes em torno do centro metálico. Os átomos em torno do centro metálico apresentam geometria de um octaedro distorcido, onde os dois átomos de cloro estão em posição *trans* para o complexo *trans*-[RuCl₂(P-P)(en)]. O ligante bifosfínico DPEphos então está com seus átomos de fósforo ocupando posição *trans* aos átomos de nitrogênio do ligante en (figura 32).

Figura 32 - Estrutura cristalográfica para o complexo *trans*-[RuCl₂(P-P)(en)]

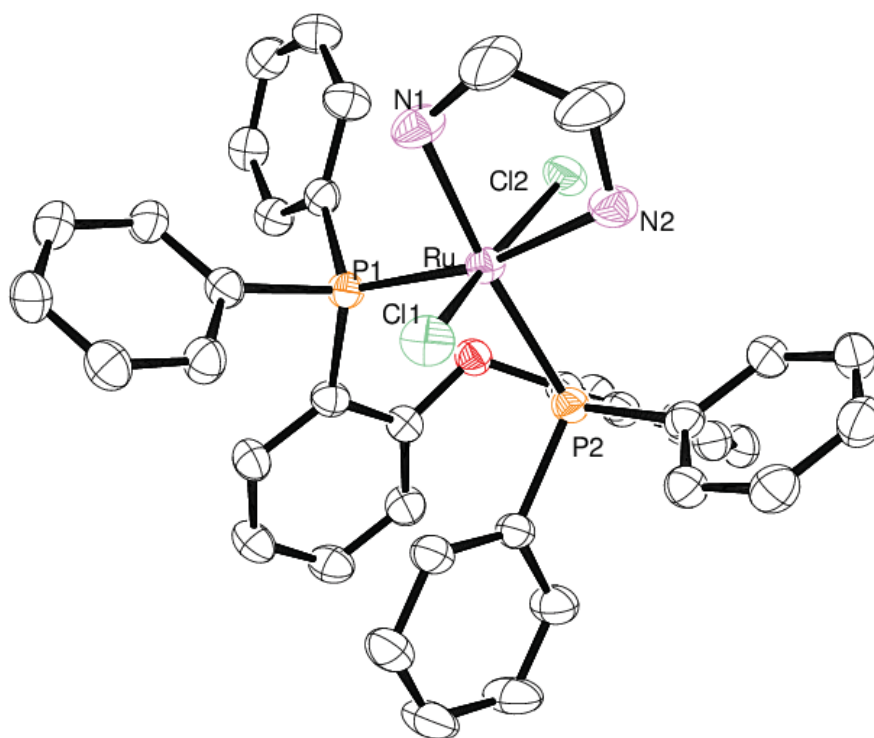


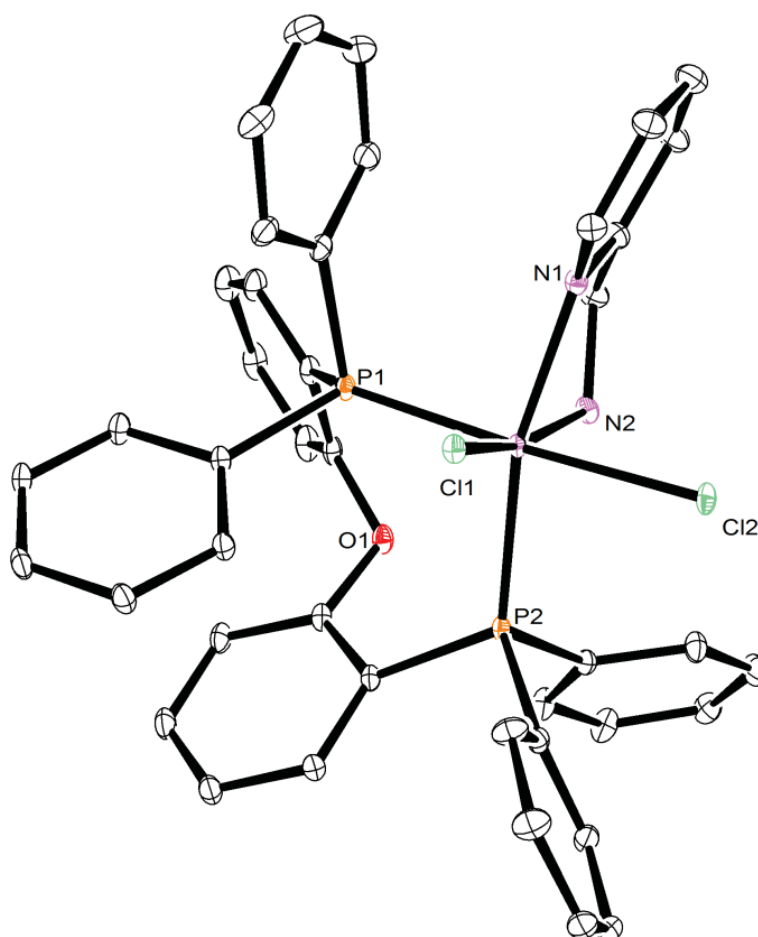
Tabela 7 - Principais distâncias selecionadas de ligação do complexo *trans*-[RuCl₂(P-P)(en)].

Ligações	Distâncias (Å)
Ru-Cl1	2,432
Ru-Cl2	2,412
Ru-P2	2,295
Ru-P1	2,304
Ru-N1	2,177
Ru-N2	2,175

Observam-se duas distâncias Ru-P com valores de 2,295 Å e 2,304 Å. As distâncias das ligações P-Ru em posição *trans* aos nitrogênios do ligante en, são compatíveis com valores publicados na literatura, como no composto *trans* - [RuCl₂(dppb)(en)], no qual apresenta valores de distâncias iguais a (2,289 e 2,345 Å) [126]. Apesar de os átomos de cloro ocuparem sítios de coordenação em posição *trans*, o ângulo de ligação Cl-Ru-Cl possui valor igual a 165,41°, cujo valor difere de 180°. Já o ângulo de quelato P-Ru-P, o qual é 98,61° revelou valor menor que o complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(ampy)] com valor de 99,74°.

Na figura 33 está representada a estrutura cristalográfica para o complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(ampy)].

Figura 33 - Estrutura cristalográfica para o complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(ampy)].



A estrutura deste composto pode ser descrita como monomérica, formando um complexo próximo de uma estrutura octaédrica distorcida, com um arranjo *cis* dos cloretos, com ângulo de ligação igual a 89,43°, sendo que um dos átomos de cloro está posição *trans* a um átomo de fósforo e o outro átomo de cloro *trans* ao nitrogênio amínico

do ligante ampy. Destaque para um dos átomos de fósforo ocupar posição *trans* ao nitrogênio piridínico do ligante ampy, conforme já discutido por medidas de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Tabela 8 - Principais distâncias selecionadas de ligação do complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(ampy)].

Ligações	Distâncias (Å)
Ru-Cl <i>trans</i> N	2,453
Ru-Cl <i>trans</i> P	2,456
Ru-P <i>trans</i> Cl	2,292
Ru-P <i>trans</i> N	2,339
Ru-N <i>trans</i> P	2,140
Ru-N <i>trans</i> Cl	2,106

No complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(ampy)], os comprimentos das ligações Cl-Ru são 2,453 Å *trans* ao átomo de N e de 2,456 Å *trans* ao átomo de fósforo. Com uma diferença muito pequena nos comprimentos das ligações Cl-Ru.

Porém, as ligações P-Ru revelaram valores distintos em posição *trans* Cl de 2,292 Å e em posição *trans* N 2,339 Å. As menores diferenças da ligação P-Ru *trans* ao Cl nos comprimentos dessas ligações podem ser explicadas pelo fato que o átomo de fósforo ocupa um sítio em posição *trans* ao ligante Cl, o qual é um doador π . Logo a ligação P-Ru é fortalecida pela maior deslocalização eletrônica na direção Ru-P, quando há um ligante π doador *trans* a ele. As ligações Ru-Cl que revelaram valores ligeiramente menores em relação ao complexo análogo *cis*-[RuCl₂(dppb)(ampy)], no qual o comprimento de ligação Ru-Cl é de 2,4415(5) Å e de 2,4899(5) Å.[101]

O ângulo de ligação N-Ru-N no ligante ampy é 78,94°, enquanto que os ângulos Cl1-Ru-N2 e Cl2-Ru-N2 são 165,47 e 85,66°, respectivamente. Esses valores são comparados ao complexo análogo relatado na literatura, o qual possui ângulos Cl1-Ru-N1 e Cl2-Ru-N1 de 166.23(6) e 81,22°(6), respectivamente.[101]

Figura 34 - Estrutura cristalográfica para o complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(Mebipy)].

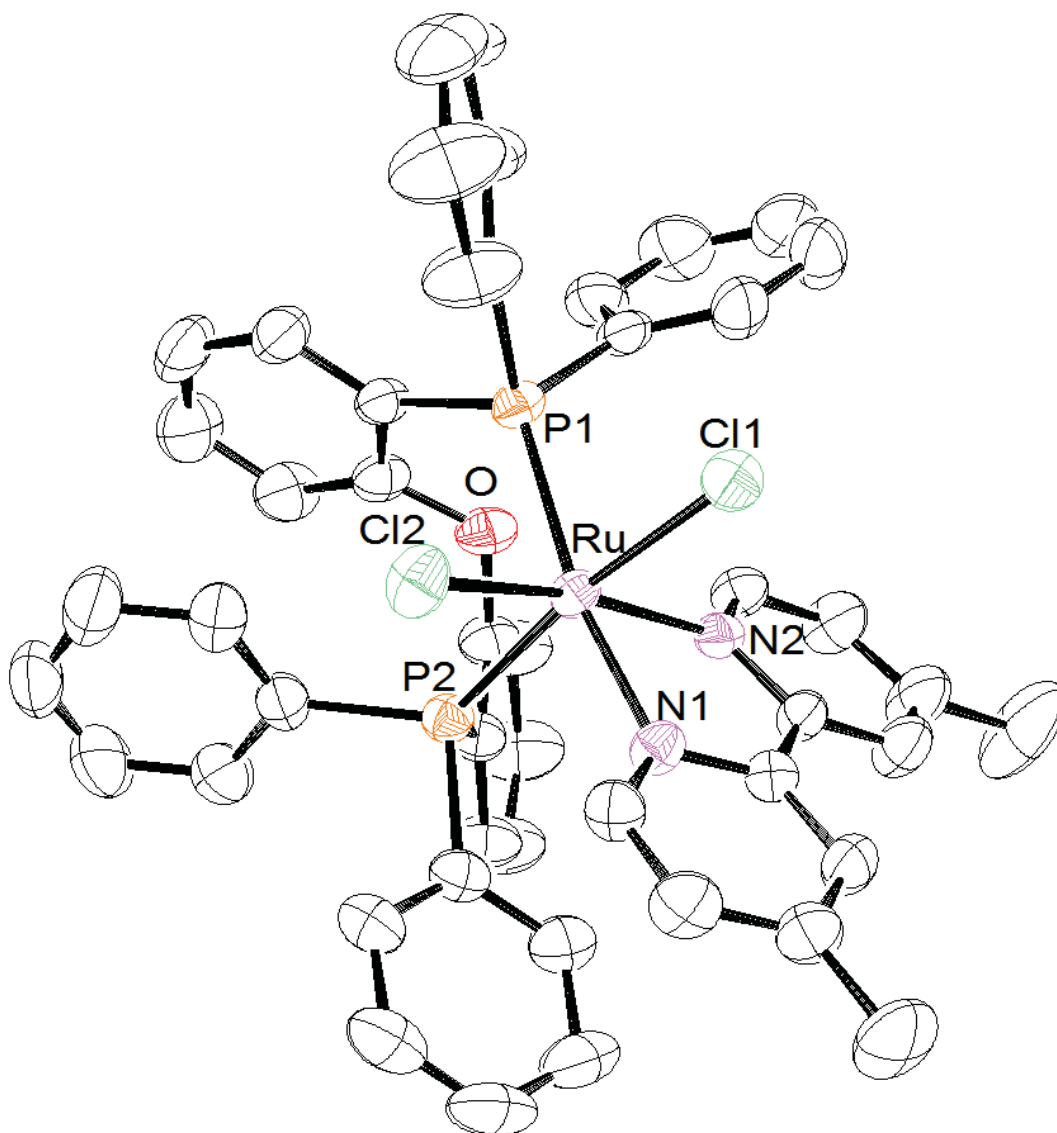


Tabela 9 - Principais distâncias selecionadas de ligação do complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(Mebipy)].

Ligações	Distâncias (Å)
Ru-Cl trans N	2,431
Ru-Cl trans P	2,463
Ru-P trans Cl	2,315
Ru-P trans N	2,362
Ru-N trans P	2,102
Ru-N trans Cl	2,072

Figura 35 - Estrutura cristalográfica para o complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(MeObipy)].

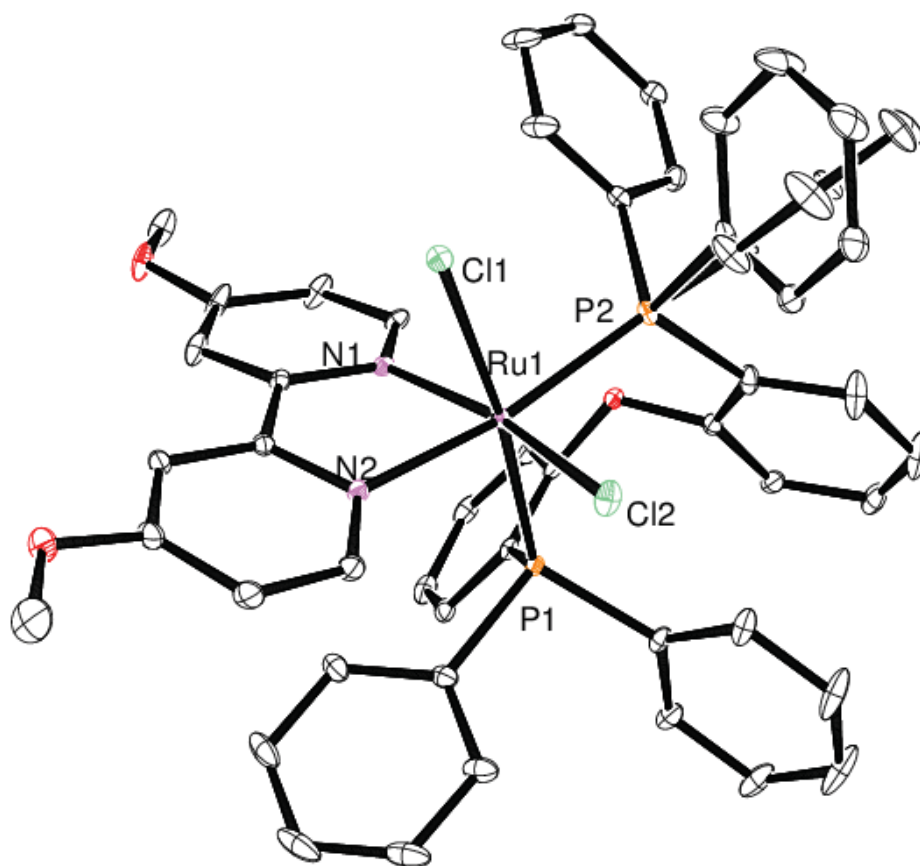


Tabela 10 - Principais distâncias selecionadas de ligação do complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(MeObipy)].

Ligações	Distâncias (Å)
Ru-Cl trans N	2,439
Ru-Cl trans P	2,474
Ru-P trans Cl	2,297
Ru-P trans N	2,340
Ru-N trans P	2,094
Ru-N trans Cl	2,093

Figura 36 - Estrutura cristalográfica para o complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(fen)].

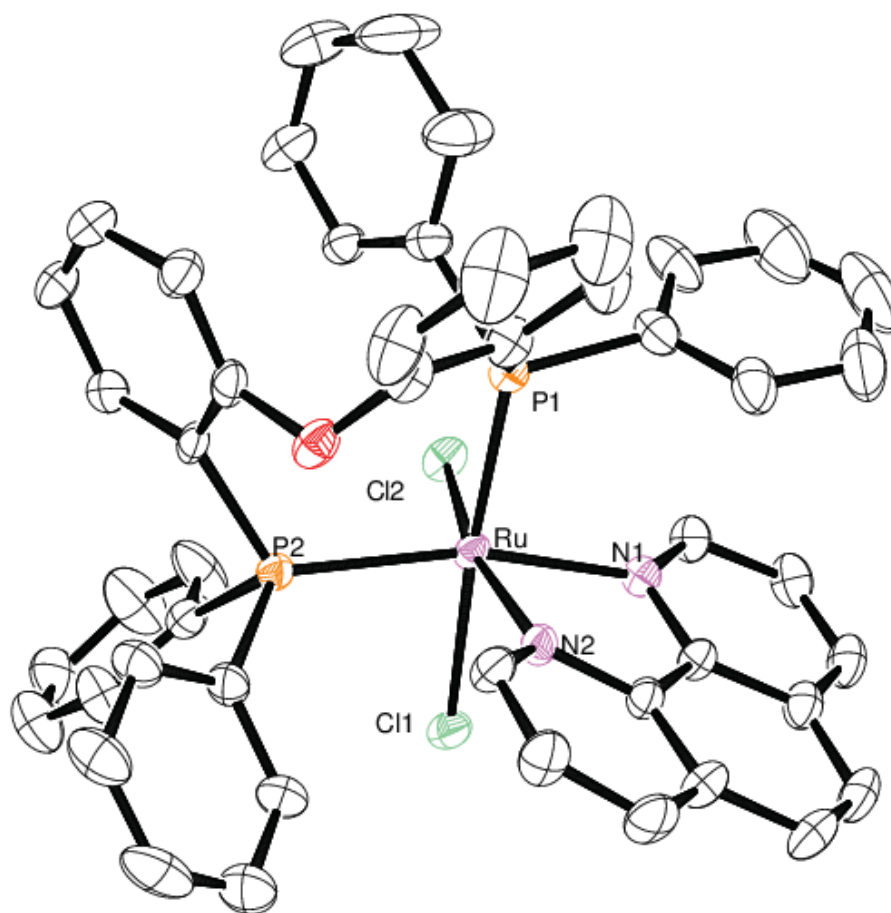


Tabela 11 - Principais distâncias selecionadas de ligação do complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(fen)].

Ligações	Distâncias (Å)
Ru-Cl trans N	2,429
Ru-Cl trans P	2,446
Ru-P trans Cl	2,297
Ru-P trans N	2,342
Ru-N trans P	2,116
Ru-N trans Cl	2,089

Figura 37 - Estrutura cristalográfica para o complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(tetrafenfen)].

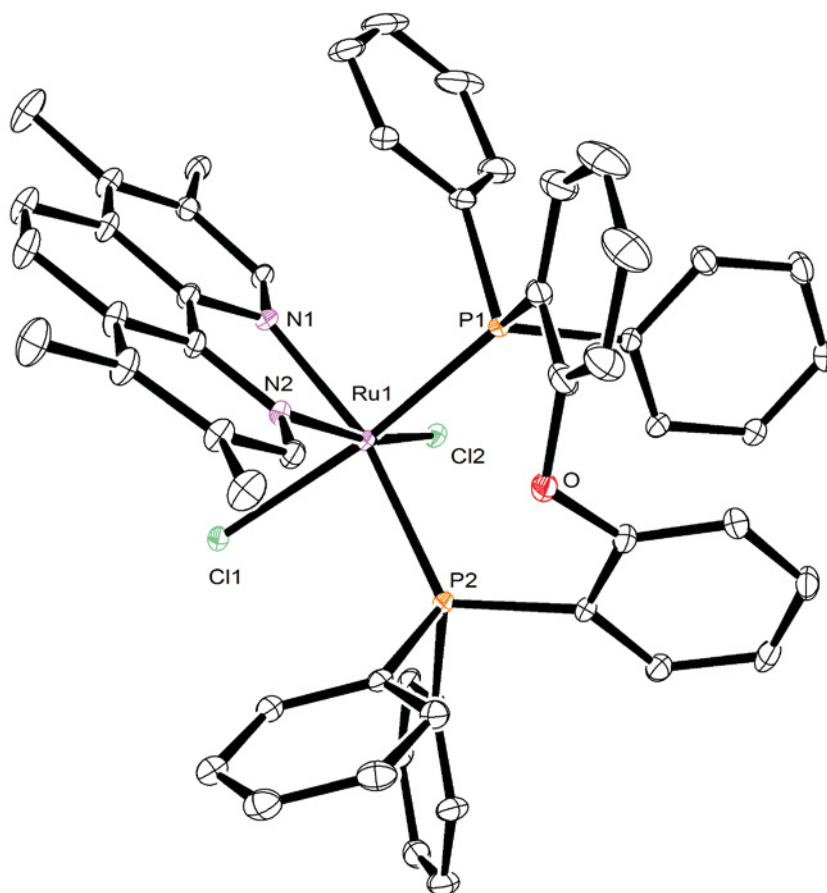


Tabela 12 - Principais distâncias selecionadas de ligação do complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(tetrafenfen)].

Ligações	Distâncias (Å)
Ru-Cl trans N	2,452
Ru-Cl trans P	2,462
Ru-P trans Cl	2,296
Ru-P trans N	2,368
Ru-N trans P	2,120
Ru-N trans Cl	2,090

Os complexos da série *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] (N-N = bipy, Mebipy, meObipy, fen e tetrafen) revelaram valores de ângulo de ligação P-Ru-P próximos ao valor de ângulo de mordida natural do ligante DPEphos ($\beta_n = 102^\circ$). Como pode ser visto na Tabela 3, o complexo que apresentou menor ângulo de quelato foi o complexo contendo o ligante 4,4'-dimetóxi-2,2'-bipiridina, com desvio do ângulo de quelato natural de $2,58^\circ$.

Tabela 13 – Ângulos de ligação P-Ru-P e os desvios do ângulo de quelato natural do ligante DPEphos.

Complexo	Ângulo P-Ru-P	Desvio de β_n
[RuCl ₂ (P-P)(bipy)]	100,85	1,15
[RuCl ₂ (P-P)(Mebipy)]	100,01	1,99
[RuCl ₂ (P-P)(MeObipy)]	99,42	2,58
[RuCl ₂ (P-P)(fen)]	100,75	1,25
[RuCl ₂ (P-P)(tfen)]	100,55	1,45

6.2.3 Análise de RMN de ¹H e correlação a longa distância HMBC

Os compostos contendo ligantes bipyridínicos apresentam sinais de hidrogênio característicos importantes. O hidrogênio *alfa* (tabela 14) ao nitrogênio do anel piridínico de complexos bifosfínicos contendo ligantes N-N doadores imínicos aparece em regiões de deslocamentos químicos acima dos hidrogênios aromáticos (acima de 8 ppm).

As integrações dos sinais revelaram a presença de um ligante N-N doador e um ligante DPEphos na esfera da coordenação.

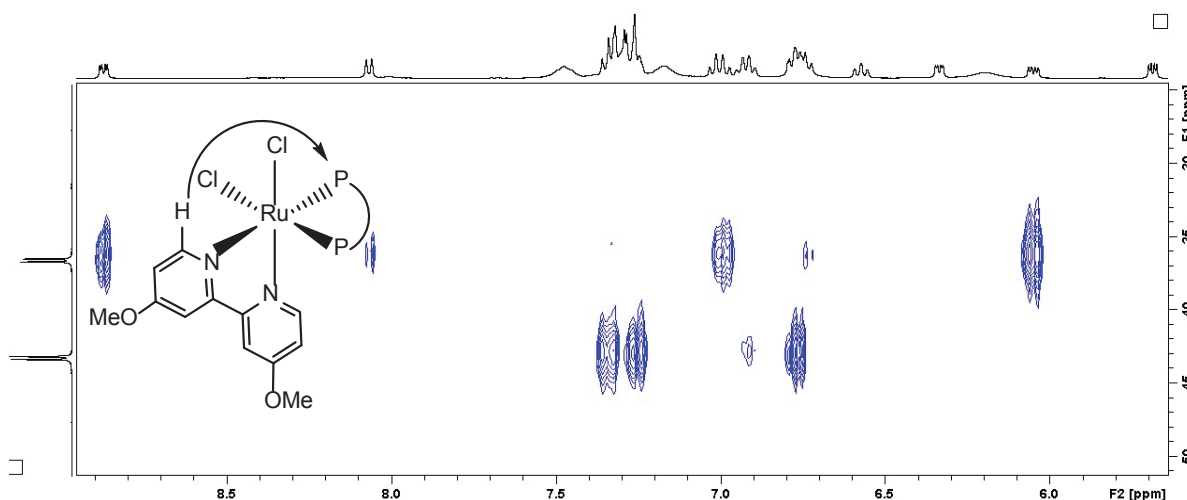
Tabela 14 - Deslocamentos químicos para os hidrogênios alfa piridínicos para a série [RuCl₂(P-P)(N-N)] – N-N = bipy, Mebipy, MeObipy, fen e ampy.

Complexo	δ ¹ H - hidrogênio <i>alfa</i> (ppm)
[RuCl ₂ (P-P)(bipy)] ^[67]	9,05
[RuCl ₂ (P-P)(Mebipy)]	8,80
[RuCl ₂ (P-P)(fen)]	9,49
[RuCl ₂ (P-P)(tfen)]	8,81
[RuCl ₂ (P-P)(MeObipy)]	8,81
[RuCl ₂ (P-P)(ampy)]	8,62

A espectroscopia de ressonância multinuclear e especialmente a RMN de ³¹P aliada as técnicas de correlações 2D são ferramentas de aplicações amplas na investigação estrutural de novos complexos fosfínicos. Através da técnica de RMN 2D HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) ¹H – ³¹P (longa distância) é possível observar as correlações a longa distância e assim atribuir os sinais de fósforo.

Então, o experimento heteronuclear HMBC ¹H – ³¹P é útil pois mostra os acoplamentos que o fósforo tem com núcleos de hidrogênio à longa distância [127] e fornece informações muito importantes a cerca da configuração dos ligantes na esfera de coordenação. Neste caso, é possível observar acoplamentos entre o fósforo e hidrogênio do ligante bipyridínico que esteja em posição *trans* ao fósforo (Figura 38). [127]

Figura 38 - Mapa de correlação heteronuclear ^1H - ^{31}P através de HMBC ^1H - ^{31}P para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{MeObipy})]$.



Pode-se dessa forma então atribuir qual sinal de fósforo representa o átomo de fósforo *trans* ao nitrogênio piridínico. No mapa de correlação mostrou o acoplamento do hidrogênio alfa piridínico com o sinal de fósforo mais protegido, ou seja, o átomo de fósforo que está em posição *trans* ao nitrogênio aparece mais blindado no espectro. Fato que pode ser explicado pela influência *trans* maior que o ligante bipyridínico exerce sobre o ligante fosfínico em comparação ao ligante Cl. O ligante N-N doador possui orbitais π^* vazios capazes de receber elétrons do metal. Isso acarreta na competição por elétrons entre os ligantes em posição *trans*, tornando a retroligação Ru-P menor. Consequentemente, este efeito causa um aumento da blindagem do sinal do fósforo.

6.2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

No estudo eletroquímico dos complexos análogos contendo Ru(II), *cis- etrans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L-L})]$ - (dppb = bis(difenilfosfina)butano) - (L-L = bipy, fen) realizados por Queiroz et. al, apresentaram valores de $E_{1/2}$ muito próximos aos complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ sintetizados nesse trabalho. Foram observados os potenciais de meia-onda para o ligante N-N = bipy, $E_{1/2} = 0,60$ V e para o ligante N-N = fen $E_{1/2} = 0,62$ V atribuídos ao par redox Ru II \rightarrow Ru III [128].

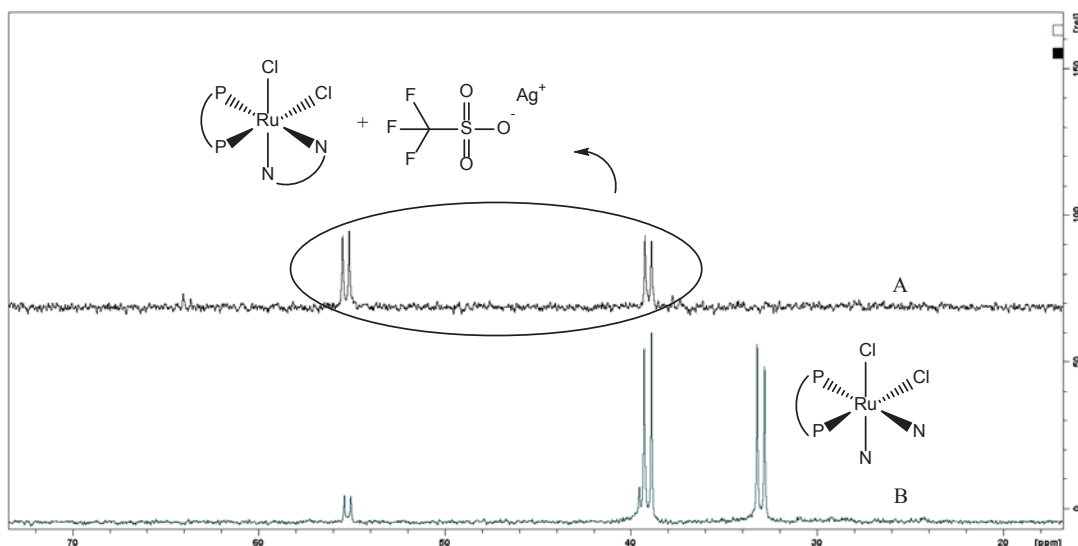
Primeiramente, observa-se na figura 41 o voltamograma cíclico para o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{MeObipy})]$. Nota-se um processo em torno de 0,6 V que pode ser atribuído ao par RuII/III.

O segundo processo em potencial maior (figura 41, processo 2) foi atribuído a um segundo par RuII/III. Supostamente, essa segunda espécie pode ser formada em

solução de DCM contendo o eletrólito suporte PTBA. Para verificar esse fato, o complexo foi submetido a solução de DCM contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA e efetuou-se o RMN de fósforo. Pode-se observar na figura 39, dois espectros sobrepostos. O espectro A corresponde ao produto obtido da reação do complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(MeObipy)] na presença de sal de prata. Esse produto revelou sinais em regiões do espectro mais desblindadas em relação ao espectro do complexo precursor.

Essa espécie formada então, pode ser especulada como sendo o composto catiônico de fórmula [RuCl(P-P)(N-N)]⁺. Esse composto foi isolado através da reação entre o complexo precursor [RuCl₂(P-P)(MeObipy)] e sal de prata (figura 39). Então, os espectros de fósforo do complexo precursor e o produto obtido foram comparados (figura 39). No espectro de fósforo do produto obtido é possível observar dois dupletos, o que corresponde a presença de dois átomos de fósforo não equivalentes em posição **cis**. O deslocamento químico dos sinais em regiões mais desblindadas em comparação ao complexo precursor, pode ser especulado como a presença da espécie catiônica [RuCl(P-P)(N-N)]⁺.

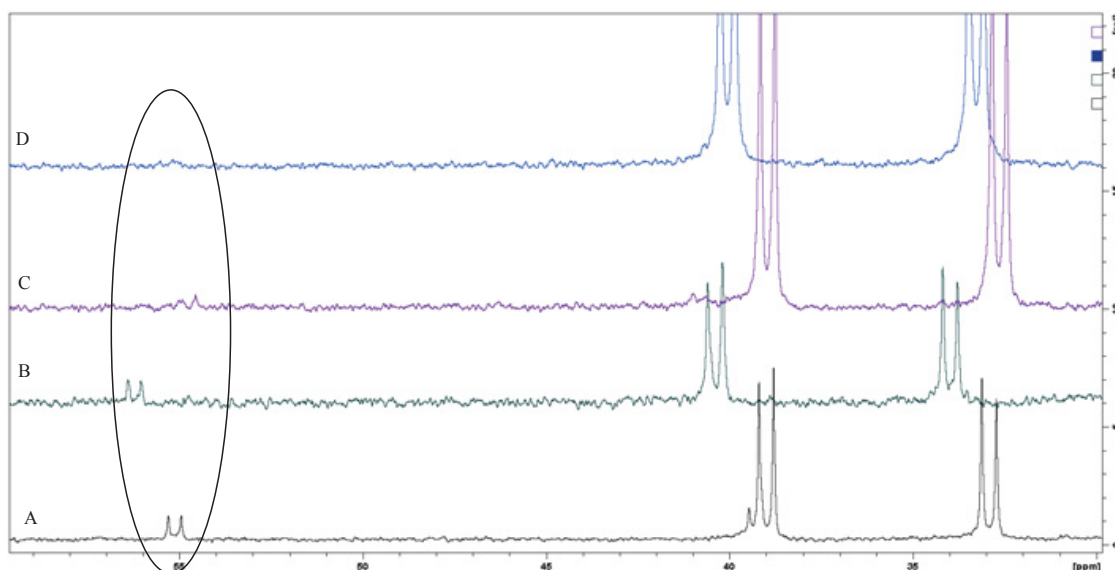
Figura 39 - Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sobrepostos: (a) produto obtido da reação do complexo [RuCl₂(P-P)(MeObipy)] em solução de MeOH na presença de sal triflato de prata; (b) espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da solução de DCM contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de sal PTBA e o complexo [RuCl₂(P-P)(MeObipy)].



Os complexos da série [RuCl₂(P-P)(N-N)] (N-N = Mebipy, MeObipy, fen e tetrafen) também foram submetidos a solução de DCM contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA (figura 40), para verificar a possível saída de um dos cloretos e formação de complexos de fórmula geral [RuCl(P-P)(N-N)]Cl na solução preparada para o experimento de

voltametria. Observa-se que os compostos revelaram sinais, de menores intensidades, em regiões mais desblindadas. Chama a atenção o fato de que os complexos contendo os ligantes fen e tetrafen revelaram sinais com intensidades muito baixas, fato que pode ser relacionado a menor labilidade do cloreto desses dois compostos.

Figura 40 - Espectros de RMN de fósforo dos compostos solubilizados em solução de PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em DCM - (a) [RuCl₂(P-P)(MeObipy)]; (b) [RuCl₂(P-P)(Mebipy)]; (c) [RuCl₂(P-P)(fen)]; (d) [RuCl₂(P-P)(tetrafen)]



Observa-se que no voltamograma há um processo reversível correspondente ao par Ru II/III em torno de 0,4 V para toda série da família de compostos contendo os ligantes N-N doadores. Porém, observa-se que em torno de 1,18 V um segundo processo que foi atribuído à espécie catiônica [RuCl(P-P)(N-N)]⁺.

Figura 41 - Voltamograma cíclico do complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(MeObipy)] 1x10⁻³ mol.L⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em DCM vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹.

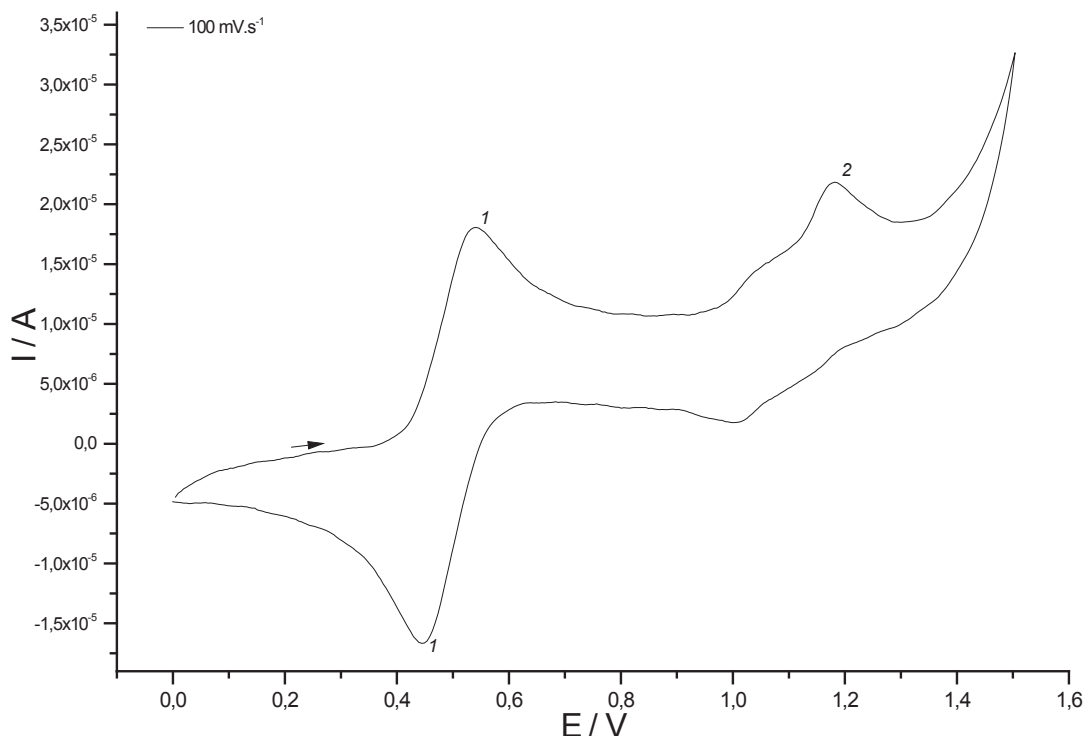
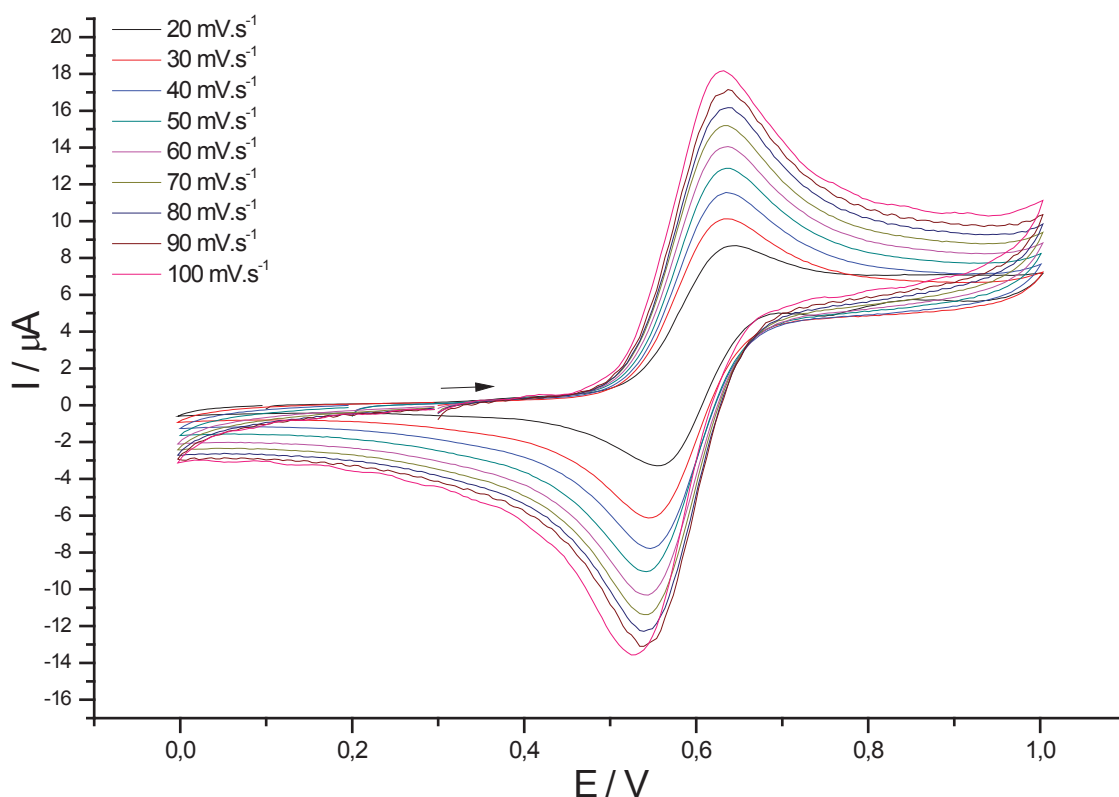


Tabela 15 - Valores de (E_{pa}), pico catódico (E_{pc}), ΔE_p , $E_{1/2}$, razão entre I_{pa} e I_{pc} e valor de R^2 para os complexos da série [RuCl₂(P-P)(N-N)].

Complexos	E_{pa} / V	E_{pc} / V	$(E_{pa} - E_{pc}) / V$	$E_{1/2}$ / V	$ I_{pa}/I_{pc} $	R^2 ($I_{pvs} v^{1/2}$)
ampy	0,61	0,52	0,09	0,57	1,10	0,9996
bipy	0,62	0,52	0,10	0,67	0,91	0,9985
en	0,45	0,33	0,12	0,39	0,96	0,9952
fen	0,64	0,53	0,11	0,59	0,98	0,9991
MeObipy	0,54	0,44	0,10	0,49	0,89	0,9953
Mebipy	0,59	0,48	0,11	0,54	0,85	0,9965
tetrafen	0,56	0,46	0,10	0,51	0,97	0,9968
ferroceno	0,68	0,59	0,09	0,63	1,07	0,9951

Foram feitos também estudos de variação de velocidade para verificar a reversibilidade dos sistemas (figura 42). Então obteve-se uma relação linear entre a $v^{1/2}$ versus I_{pa} para os complexos. Com esses valores de R^2 são muito próximos de 1, os quais são indicativos de processos reversíveis para todos os complexos analisados.

Figura 42 - Voltamogramas cíclicos para o complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(bipy)] em velocidades de 20 mV.s⁻¹ a 100 mV.s⁻¹.



A partir dos valores de potencial de meia onda contidos na tabela 14 observa-se que os valores de potenciais de oxidação, para os compostos da série [RuCl₂(P-P)(N-N)], aumentam de acordo com o valor de pK_a de cada ligante N-N presente na esfera de coordenação (tabela 16).

Tabela 16 – Valores de E_{1/2} dos complexos e de pK_a dos ligantes N-N para os complexos da série [RuCl₂(P-P)(N-N)].

Complexo	E _{1/2}	pK _a ligante N-N
[RuCl ₂ (P-P)(en)]	0,39	10,71
[RuCl ₂ (P-P)(MeObipy)]	0,49	5,74
[RuCl ₂ (P-P)(tetrafen)]	0,51	6,31
[RuCl ₂ (P-P)(Mebipy)]	0,54	4,58
[RuCl ₂ (P-P)(ampy)]	0,57	8,79 e 2,04
[RuCl ₂ (P-P)(fen)]	0,59	4,96
[RuCl ₂ (P-P)(bipy)]	0,67	4,40

De modo geral, os valores de E_{1/2} para a série [RuCl₂(P-P)(N-N)] são menores do que a série [RuCl₂(P-O-P)(PR₃)], e um fator que soma-se ao efeito da basicidade

intrínseca do ligante N-N, o complexo possui também dois ligantes cloro doadores π em posição *trans*, o que então deixa o metal mais rico em elétrons, diminuindo seu potencial de oxidação.

O grupo de compostos que contém bipy, Mebipy e MeObipy, segue a ordem de basicidade dos ligante N-N doadores, ou seja, o ligante MeObipy possui o menor valor de $E_{1/2}$. E para os dois compostos contendo fenantrolinas, o que apresentou menor valor de oxidação foi o complexo contendo tetrafen.

Sabe-se que o ligante em possui dois átomos de nitrogênio sp^3 , com valor de pK_a de 10,71. O composto contendo esse ligante foi o que apresentou menor valor de meia onda.

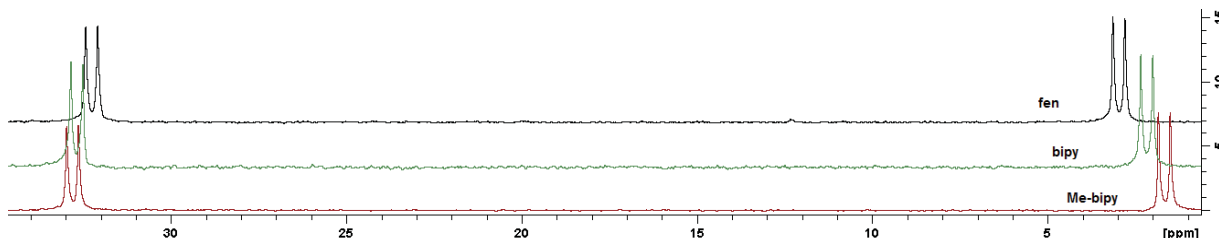
6.4.1 REATIVIDADE DOS COMPLEXOS CONTENDO LIGANTES N-N DOADORES COM CO

Os compostos sintetizados da série $[RuCl_2(P-P)(N-N)]$ e o complexo precursor foram avaliados quanto as suas respectivas reatividades frente à presença de monóxido de carbono. Para tal foram preparadas soluções dos complexos em DCM os quais foram submetidos à atmosfera de CO e esses foram isolados.

6.4.2 ESPECTROSCOPIA DE RMN DE FÓSFORO

Os complexos obtidos das reações com CO apresentaram espectros de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ característicos da presença de dois átomos de fósforo não equivalentes na esfera de coordenação (figura 43). Observam-se dois dupletos para cada composto obtido, em aproximadamente δ 32 ppm e δ 2 ppm, que correspondem a núcleos de fósforo em ambientes químicos não equivalentes, com constantes de acoplamento em torno de 27 Hz. Valores das constantes de acoplamento abaixo de 50 Hz é uma indicativa para fósforos em posição *cis* para compostos de coordenação.

Figura 43 - Conjunto de espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos produtos obtidos das reações com monóxido de carbono dos complexos da família *cis*, *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] (N-N = bipy, Me-bipy e fen).



Os deslocamentos químicos próximos a δ 2 ppm são uma indicativa de átomos de fósforos *trans* ao ligante CO devido ao seu forte caráter π receptor que enfraquece a ligação Ru-P, enquanto o átomo de fósforo com deslocamento químico mais alto está provavelmente *trans* ao átomo de nitrogênio, que apresenta propriedade π receptora moderada.

É importante ressaltar que o precursor *cis*, *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] (N-N = bipy) teve um importante deslocamento da ressonância de um dos átomos de fósforos. Possivelmente o átomo de fósforo que estava *trans* ao átomo de cloro (δ 37 ppm) foi o que sofreu a troca de ligante *trans* a ele. O sinal do citado átomo de fósforo se deslocou para δ 2.1 ppm. Isso também ocorreu para os outros dois complexos submetidos à atmosfera de CO, *cis*, *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] (N-N = Me-bipy) de δ 33.1 ppm para δ 1.6 ppm e [RuCl₂(P-P)(N-N)] (N-N = fen) de δ 32.6 ppm para δ 2.9 ppm. Nesse caso é possível justificar esse fato como consequência do efeito competitivo entre dois receptores π (P e CO), aumentando a distância da ligação Ru-P e com seu deslocamento químico em região de maior blindagem, ou seja, próximo a 2 ppm, bem distante de 33 ppm encontrado para fósforos *trans* a cloro.[129]

Pode-se dizer então que os complexos sofreram a substituição do cloreto *trans* ao átomo de fósforo.

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na figura 44 está representado a estrutura cristalográfica para o complexo carbonilo contendo o ligante N-N doador 2,2-bipiridina.

Figura 44 - Estrutura cristalográfica para o composto *cis*-[RuCl(CO)(P-P)(bipy)](PF₆).

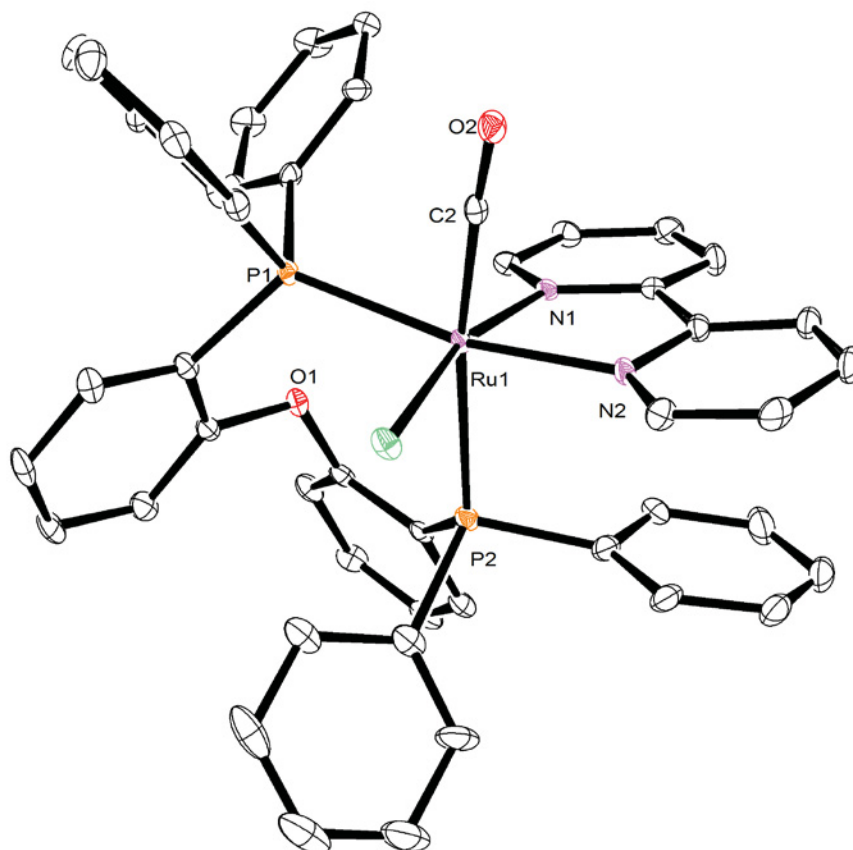


Tabela 17 - Principais distancias selecionadas de ligação do complexo *cis*-[RuCl(CO)(P-P)(bipy)](PF₆).

Ligação	Distâncias (Å)
P-Ru (<i>trans</i> CO)	2,605
P-Ru (<i>trans</i> N)	2,377
Cl-Ru	2,407
N-Ru (<i>trans</i> P)	2,138
N-Ru (<i>trans</i> Cl)	2,103
C-O	1,134

A análise das distâncias remete novamente para as influências que cada ligante causa ao ligante *trans* a ele, para o composto $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P-P})(\text{bipy})](\text{PF}_6)$.

É importante ressaltar o fato da distância P-Ru *trans* ao ligante CO ser 2,605 Å, ou seja, 0,228 Å mais longa que a ligação P-Ru *trans* ao nitrogênio piridínico, 2,377 Å. Fato que pode ser explicado pela forte influência *trans* que o ligante CO possui em compostos de coordenação [120]. Esse fato corrobora com o deslocamento químico de fósforo para regiões de maior blindagem quando P está em posição *trans* ao CO.

É possível também observar o efeito que a ligação N-Ru *trans* ao átomo de fósforo possuir um valor de 2,138 Å, sendo essa mais longa que a ligação N-Ru *trans* ao átomo de cloro, 2,03 Å, ilustrando então a influência *trans* do ligante de fósforo levemente mais forte que o ligante N doador.

6.4.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA OS COMPLEXOS SUBMETIDOS A ATMOSFERA DE CO

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma ferramenta importante pois mostra bandas de absorção características de grupos químicos presentes nos complexos, simetria dos compostos e modos vibracionais dos ligantes.

Para a atribuição da presença do grupo carbonila coordenado no rutênio, foram realizadas as análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho. O grupamento CO possui uma banda característica que abrange a região de 2143 cm^{-1} (CO(g) livre), até, normalmente, 1900 cm^{-1} quando coordenado como ligante terminal. [130] O decréscimo da energia vibracional do grupamento quando coordenado é consequência do aumento da distância de ligação C-O, que é devido ao modo de ligação que esse grupamento realiza com o centro metálico. Os valores de estiramento da ligação CO encontrados para os complexos isolados, para as análises de FTIR realizadas em solução apresentaram valores de estiramento CO característicos dessa molécula coordenada, ou seja, ν_{CO} em torno de 1983 cm^{-1} .

A análise do efeito dos ligantes N-N nos complexos não mostra uma relação linear entre o aumento da basicidade do ligante ($\text{fen} < \text{bipy} < \text{Mebipy}$) e os valores de energias encontrados para o estiramento do grupo carbonila. Observa-se valores muito próximos de estiramento da ligação CO para os compostos contendo o grupo carbonil coordenado ($\text{fen} = 1983\text{ cm}^{-1}$; $\text{bipy} = 1984\text{ cm}^{-1}$ e $\text{Mebipy} = 1981\text{ cm}^{-1}$).

6.5 Síntese e caracterização do complexo *trans*-[RuCl(CO)(P-O-P)(P{*p*-metoxi}₃)](PF₆)

O composto foi sintetizado seguindo a rota descrita na figura 45. Primeiramente o complexo catiônico carbonílico contendo a monofosfina PPh₃ foi obtido, isolado e caracterizado. Esse então foi submetido à substituição da monofosfina.

Figura 45 - Fluxograma da síntese do complexo *trans*-[RuCl(CO)(P-O-P)(P{*p*-metoxi}₃)](PF₆)

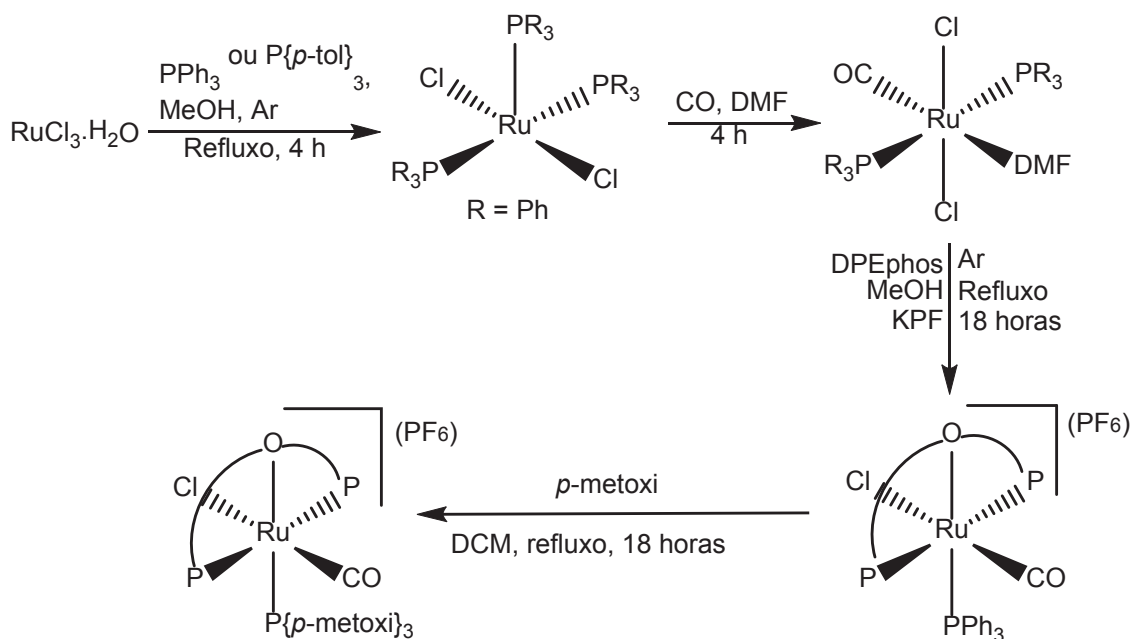


Figura 46 - Estrutura cristalográfica do complexo *trans*-[RuCl(CO)(P-P)(P{*p*-metoxi}3)](PF₆)

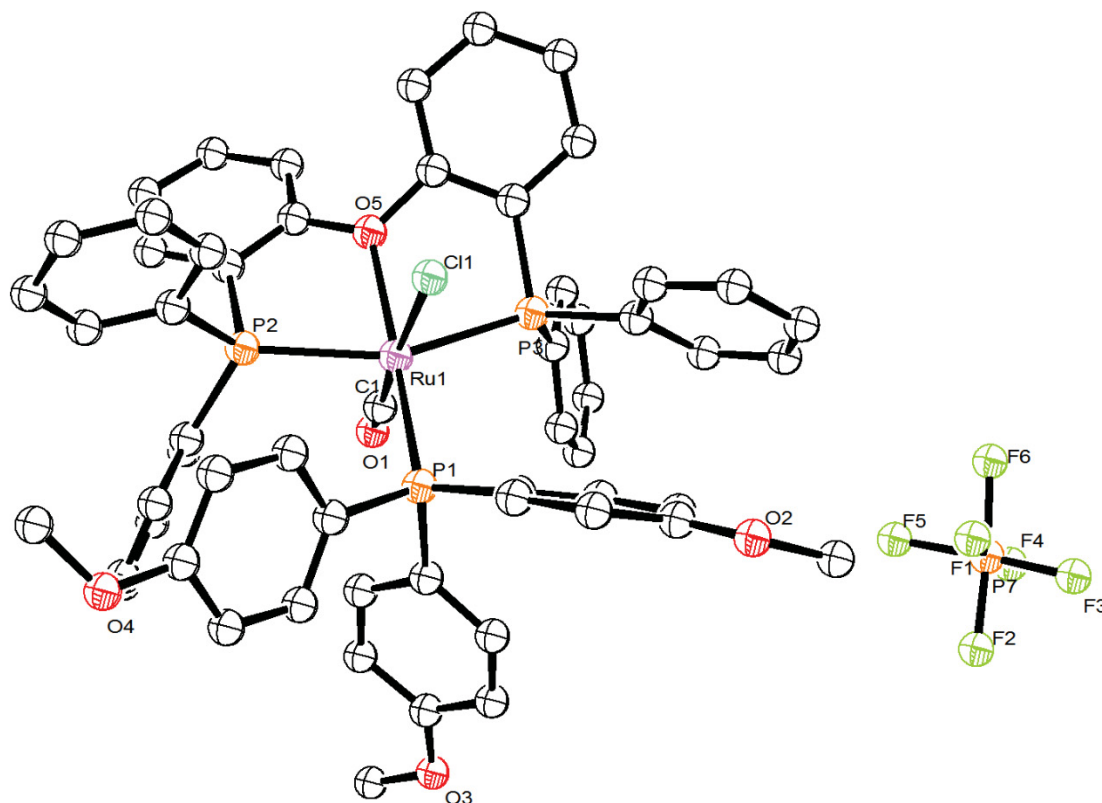


Tabela 18 - Principais distâncias selecionadas de ligação do complexo *trans*-[RuCl(CO)(P-O-P)(P{*p*-metoxi}3)](PF₆).

Ligação	Distâncias (Å)
P-Ru (<i>trans</i> P)	2,411
P-Ru (<i>trans</i> P)	2,398
Cl-Ru	2,420
O-Ru (<i>trans</i> P)	2,224
P-Ru (<i>trans</i> O)	2,321
C-O	1,137

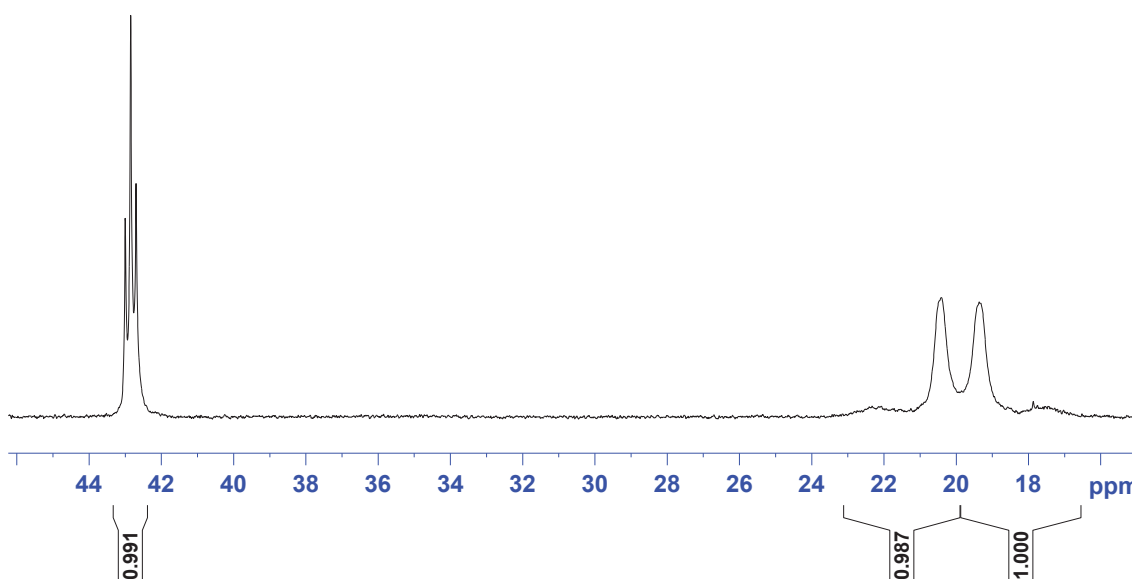
O composto isolado, *trans*-[RuCl(CO)(P-O-P)(P{*p*-metoxi}3)](PF₆) apresentou dois conjuntos de sinais de fósforo distintos (figura 47). Primeiramente, observa-se que em temperatura ambiente, os sinais mais blindados aparecem alargados.

O sinal mais desblindado, que se situa em 43,16 ppm, com integração correspondente a um átomo de fósforo, tem um aspecto de *pseudo* tripleto. Isso pode ser explicado pelo fato das constantes de acoplamento J_{P-P} (23,16 Hz e 24,40 Hz) são valores muito próximos para sinais de RMN de fósforo. Isso causa coalescência dos sinais, provocando o aspecto de tripleto. Esse sinal é proveniente da mofosfina, pois

esse átomo presente na esfera de coordenação acopla com os outros dois átomos de fósforo não equivalentes que estão em posição *cis* em relação à monofosfina.

O espectro também revelou a presença de um conjunto de sinais alargados na região de 20 ppm. Esse conjunto de sinais apresenta integração para 2 átomos de fósforo.

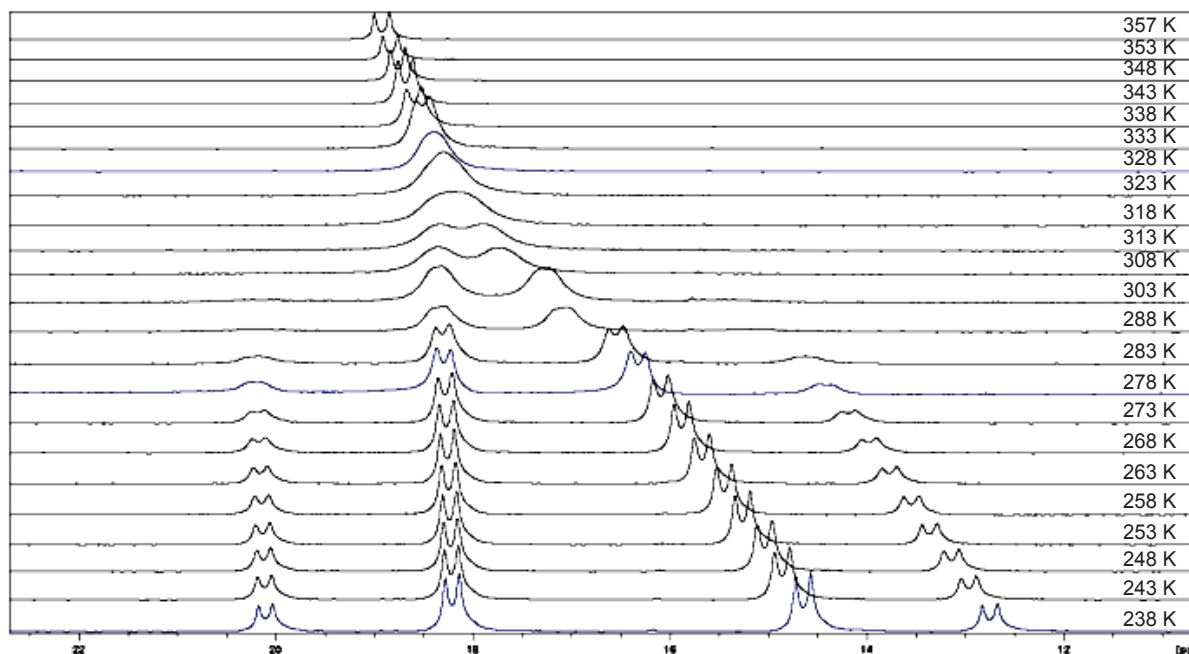
Figura 47 - Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo *trans*-[RuCl(CO)(P-O-P)(P{*p*-metoxi} $_3$)](PF $_6$) em solução de dicloro/capilar D $_2$ O H $_3$ PO $_4$ 85%.



Observa-se que esse conjunto apresenta uma constante de acoplamento bem acima do limite de 100 Hz (figura 47) para átomos de fósforo não equivalentes em posição *cis*. Fato que indica a presença de dois átomos de fósforo não equivalentes em posição *trans*. Isso foi confirmado pela difração de raios X de monocristal. Na estrutura observa-se que o ligantes DPEphos está tridentado, seus átomos de fósforo estão *trans* e a monofosfina *trans* ao átomo de oxigênio.

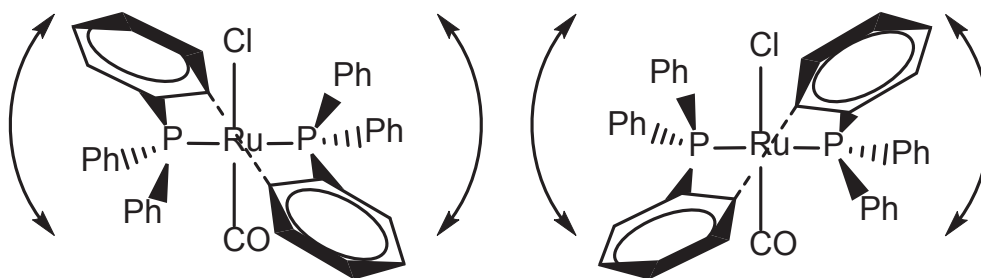
Para verificar o que poderia causar o alargamento dos sinais foram feitos RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ em variadas temperaturas (figura 48).

Figura 48 - RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P}-\text{O}-\text{P})(\text{P}\{p\text{-metoxi}\}_3)](\text{PF}_6)$ em diferentes temperaturas. Temperaturas variando de 238 K a 357 K.



Esse comportamento leva a especulação de que a molécula apresenta duas diferentes conformações (figura 49). Pode-se observar que os dois átomos de fósforo não são equivalentes, pois não há um plano de reflexão (observar eixo de ligação Cl-Ru-CO). À temperatura baixa (238 K), a velocidade de troca entre as duas formas da molécula se torna mais lenta, possibilitando então a visualização dos sinais característicos, dois átomos de fósforo não equivalentes com constantes de acoplamento acima de 100 Hz. Ao submeter a temperaturas mais altas, os sinais tornam-se menos definidos e alargados até à temperatura de 318 K, onde é possível observar a coalescência dos sinais. Acima dessa temperatura, a velocidade de troca é maior e então apenas uma média dos sinais é vista.

Figura 49 - Representação do possível comportamento dinâmico presente no complexo.



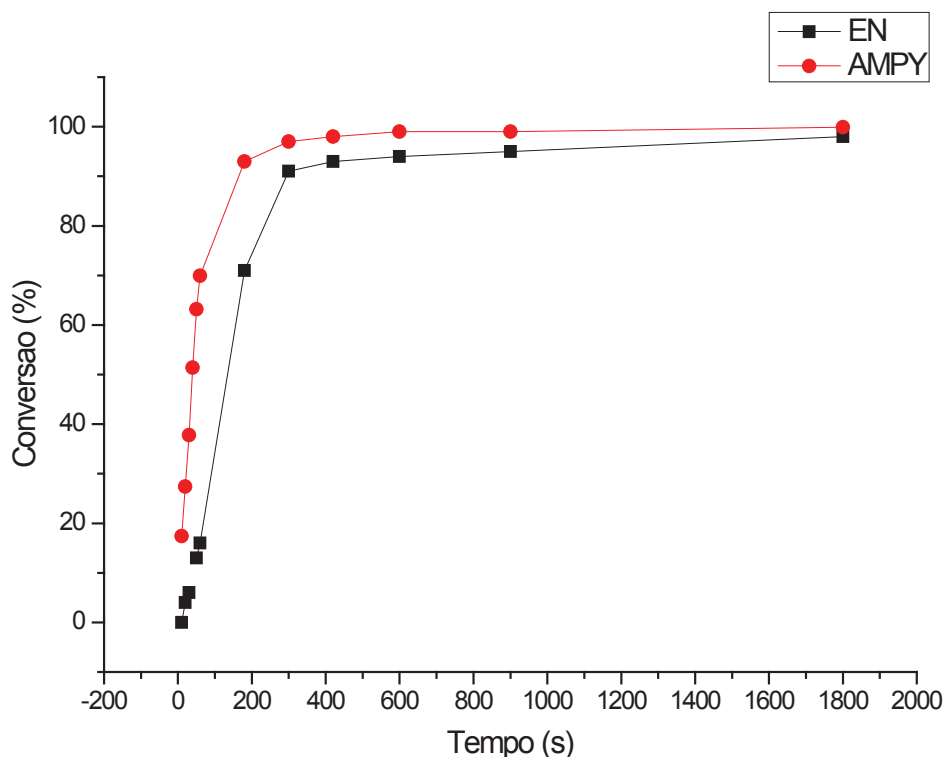
7 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA PARA OS COMPLEXOS CONTENDO LIGANTES N-N DOADORES

O uso de complexos de rutênio em sistemas catalíticos tem uso amplo tanto na indústria de química fina como na indústria farmacêutica. Dentro dessas aplicações, a hidrogenação e a transferência de hidrogênio são as aplicações mais estudadas e importantes.

Nesse trabalho foram utilizados os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ para estudo de atividade catalítica em reações de transferência de hidrogênio para redução de ligação $\text{C}=\text{O}$ da acetofenona. Nesse caso então, a fonte de hidrogênio empregado para as reduções foi o isopropanol em solução básica de KOH .

Os testes foram conduzidos em sistemas fechados e em atmosfera de Argônio, para evitar a contaminação com oxigênio atmosférico. A base utilizada nas reações foi KOH $0,591 \text{ mol.L}^{-1}$ e como solvente isopropanol grau HPLC. Os valores da conversão foram obtidos por cromatografia gasosa.

Figura 50 - Representação gráfica da reação catalítica de transferência de hidrogênio, substrato acetofenona, utilizando os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{ampy})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{en})]$ nas **condições** - isopropanol, complexo (10 μmol - 1 mmol.L^{-1}) KOH (0,2 mmol - 0,0125 mol.L^{-1}) e acetofenona (10 mmol , 1 mol.L^{-1}), em **proporção 1:20:1000**, em condições de 82° C.



Os valores de TOF para os complexos contendo ligante ampy e en em condições de 1:20:1000 (cat/base/substrato) são 50000 e 12820, respectivamente. Apesar do complexo contendo o ligante en possuir dois grupamentos $-\text{NH}_2$, esse apresentou um valor de conversão muito mais baixo que o complexo contendo o ligante ampy. O maior valor de TOF para o complexo contendo o ligante ampy, é devido a presença do anel piridínico, o qual possui a capacidade de sofrer retrodoação e o qual pode ajudar na estabilização do complexo hidreto pela adição na esfera de coordenação mais um ligante π aceitador.[131]

Os pré-catalisadores também foram utilizados para redução de cetonas *p*-substituídas (*p*-metoxi, *p*-metil e *p*-fluor) e apresentaram valores de TOF acima de 3000. As reações foram feitas com uma proporção 1:20:500 (Ru:base:substrato). Os resultados obtidos para três complexos testados nestas condições são apresentados na tabela 18.

Tabela 19 - Reações de transferência de hidrogênio de cetonas p-substituídas utilizando os compostos $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{ampy})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{en})]$.

Substrato	Complexo					
	$[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{ampy})]$			$[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{en})]$		
	% Conversão			% Conversão		
	60 s	90 s	TOF	60 s	90 s	TOF
<i>p</i> -fluor	51	61	15937	21	29	6562
<i>p</i> -metil	50	62	15625	17	23	5312
<i>p</i> -metoxi	44	59	13200	11	16	3437

Condições - isopropanol, complexo (10 μmol - 1 mmol.L^{-1}) KOH (0,2 mmol - 0,0125 mol.L^{-1}) e acetofenona (5 mmol , 0,5 mol.L^{-1}), em **proporção 1:20:500**, em condições de 82°C e TOF calculados para 60 segundos de reação.

O complexo contendo o ligante ampy apresentou valores maiores de TOF utilizando cetonas para substituídas.

Também foram testados os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ e $[\text{RuCl}(\text{P-P})(\text{N-N})]^+$ em reações de transferência de hidrogênio na redução de acetofenona nas condições 1:20:500, para comparar o efeito que os ligantes N-N exercem. Nota-se que o complexo que apresentou maior valor de TOF foi o complexo que contém o ligante 4,4-dimetóxi-2,2-bipiridina. Esse valor maior de TOF pode ser explicado porque o ligante N-N doador possui maior valor de pK_a ($pK_a = 5.74$) entre as bipiridinas utilizadas no trabalho.

Tabela 20 - Reações de transferência de hidrogênio na redução da acetofenona para a série de compostos N-N

Complexo	TOF
$[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{bipy})]$	603
$[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{Mebipy})]$	882
$[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{MeObipy})]$	2678
$[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{fen})]$	704
$[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{tfen})]$	542

Condições: isopropanol, complexo (10 μmol - 1 mmol.L^{-1}) KOH (0,2 mmol - 0,0125 mol.L^{-1}) e acetofenona (5 mmol , 0,5 mol.L^{-1}), em **proporção 1:20:500**, em condições de 82 °C. TOF calculados em tempos de 50% de conversão.

Tabela 21 - Reações de transferência de hidrogênio de cetonas p-substituídas utilizando os compostos carbonílicos isolados.

Complexo	% Conversão (t/min)	TOF
[RuCl(CO)(P-P)(bipy)][PF ₆]	87 (90 min)	290
[RuCl(CO)(P-P)(MeObipy)][PF ₆]	77 (90 min)	250
[RuCl(CO)(P-P)(fen)][PF ₆]	48 (90 min)	156
[RuCl(CO)(P-P)(ampy)][PF ₆]	34 (10 min)	1062

Condições: isopropanol, complexo (10 μ mol - 1 mmol.L⁻¹) KOH (0,2 mmol - 0,0125 mol.L⁻¹) e acetofenona (5 mmol, 0,5 mol.L⁻¹), em **proporção 1:20:500**, em condições de 82 °C.

Os complexos contendo o monóxido de carbono foram isolados e assim foram testados em reações de transferência de hidrogênio da acetofenona. Os compostos apresentaram valores de TOF consideravelmente menores que seus análogos cloretos.

Esse fato pode ser explicado pelo forte caráter π aceitador do ligante CO, característica que estabiliza a ligação H-Ru e diminuindo sua nucleofilicidade. [84]

As reações com os complexos contendo os ligantes ampy e en apresentaram valores significativamente maiores de TOF, em relação às reações catalíticas contendo os complexos com ligantes derivados de bipyridina. Fato que pode ser explicado que a presença do grupo N-H além de possuir alto valor de pKa (forte caráter σ doador), é possível esses atuarem através do mecanismo de esfera externa, aumentando a sua eficiência. [132]

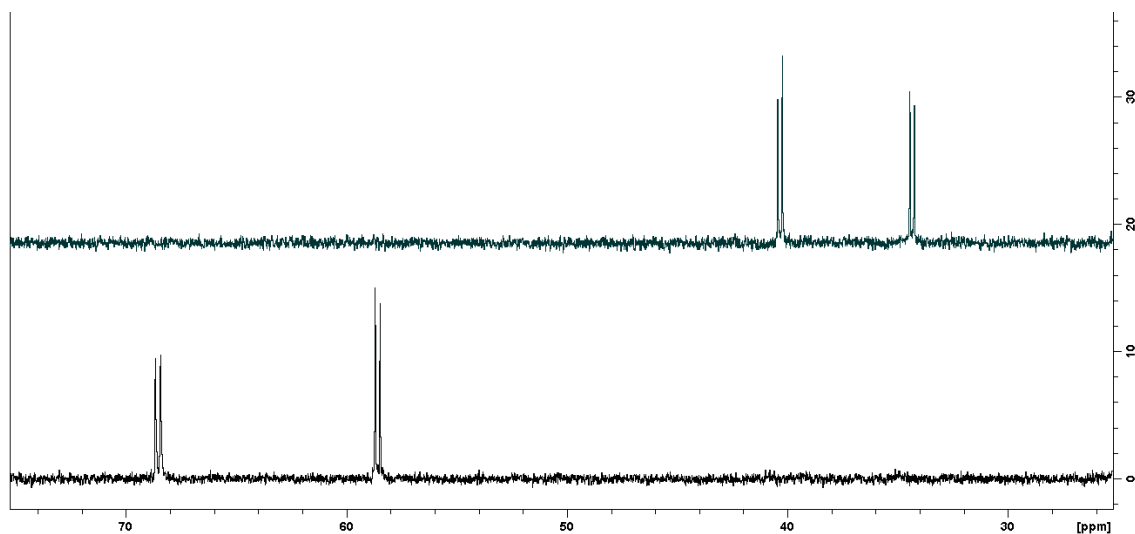
7.1 FORMAÇÃO DO COMPLEXO HIDRETO E DISCUSSÃO DO MECANISMO

Foram feitos testes de reatividade dos complexos frente a solução de KOH em isopropanol para verificar se há a formação de complexo hidreto.

Em um tubo de Schlenk, o complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(MeObipy)] (92 mg, 0,1 mmol) foi adicionado a 30 mL de isopropanol, e a mistura então foi mantida sob atmosfera inerte e agitação. Foi adicionada a essa suspensão uma solução de KOH (0,40 mol.L⁻¹, 2,5 mL) previamente desaerada. O frasco foi mantido sob refluxo e agitação constante por 1 h. Observou-se a formação de uma solução marron.

A mistura foi reduzida e adicionou-se éter etílico previamente desaerado. Observou-se a formação de um sólido vermelho escuro. Esse sólido foi então dissolvido em benzeno deuterado desaerado e colocado em um tubo de RMN equipado com válvula J. Young e submetido a análise de rmn de ³¹P{¹H} (figura 51).

Figura 51 - Espectros de fósforo dos compostos *cis*-[RuCl₂(P-P)(MeObipy)] (superior) e para o complexo *cis*-[RuCl(H)(P-P)(MeObipy)] (inferior).



O composto obtido da reação do complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(MeObipy)] em solução básica de isopropanol apresentou um conjunto de dois dupletos, o que sugere a presença de dois átomos de fósforo não equivalentes na esfera de coordenação. Os deslocamentos químicos dos sinais em regiões mais desblindadas indicam a substituição de um dos ligantes cloretos, pois o H⁻ é um doador σ muito forte, o qual deixa o centro metálico rico em elétrons e conseqüentemente fortalece a retroligação Ru-P, o que então fortalece a ligação. Com este encurtamento, o sinal de RMN de ³¹P{¹H} desloca para regiões de maior desblindagem. Após o estudo de RMN, obteve-se cristais de cor vermelho escuro através da lenta difusão de n-hexano na solução do complexo em benzeno desaerado. A estrutura está representada na figura 52.

Figura 52 -Estrutura cristalográfica do complexo *cis*-[RuCl(H)(P-P)(MeObipy)].

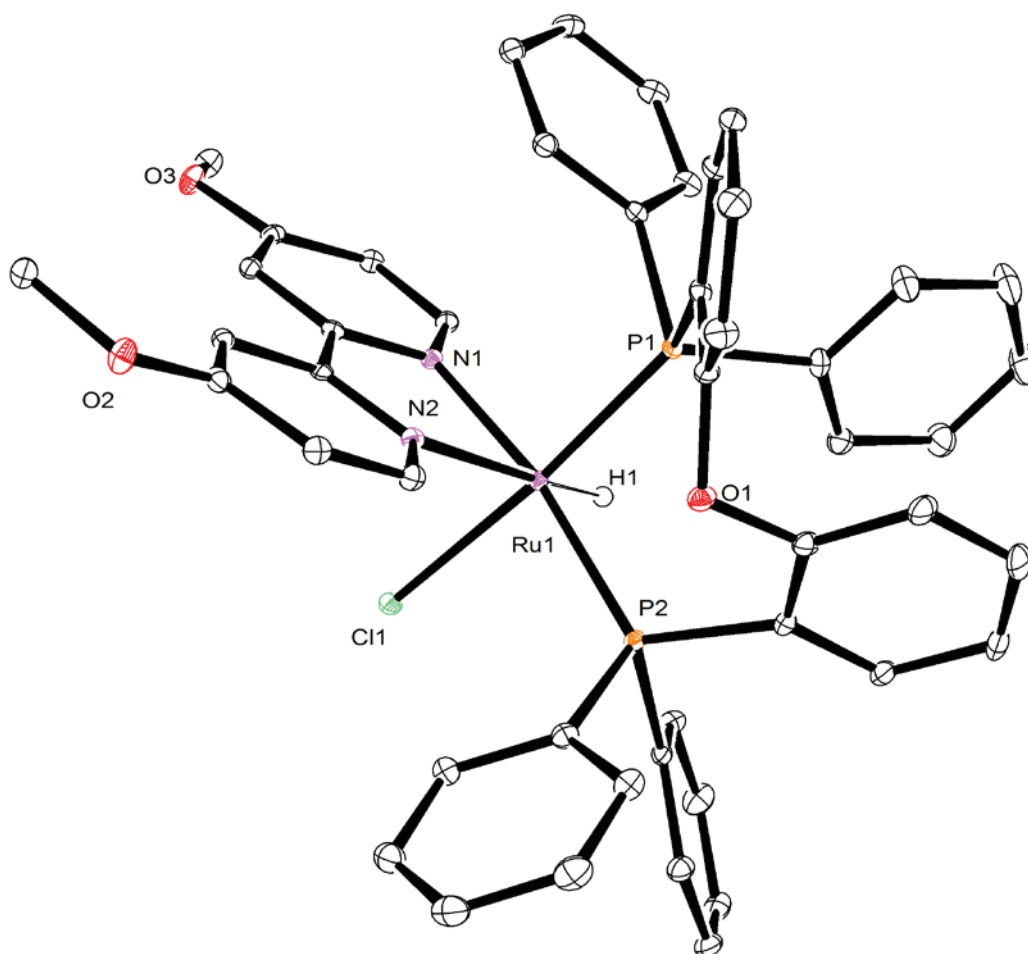


Tabela 22 - Distâncias de ligação para o complexo *cis*-[RuCl(H)(P-P)(MeObipy)].

Ligação	Distâncias (Å)
P-Ru (<i>trans</i> Cl)	2,256
P-Ru (<i>trans</i> N)	2,299
Cl-Ru	2,503
N-Ru (<i>trans</i> P)	2,116
N-Ru (<i>trans</i> H)	2,184
Ru-H	1,566

Observa-se que o complexo precursor *cis*-[RuCl₂(P-P)(MeObipy)] quando submetido à solução básica de isopropanol em atmosfera de argônio sofre a substituição do cloreto *trans* ao nitrogênio do ligante MeObipy pelo ligante hidreto.

O valor da distância de ligação N-Ru *trans* ao ligante hidreto é de 2,184 Å e a ligação N-Ru *trans* ao átomo de fósforo é de 2,116 Å. A distância maior da ligação N-Ru

trans ao ligante hidreto provém da maior influência trans que o ligante hidreto possui em complexos octaédricos quando comparado a ligantes fosfínicos.[120]

Se compararmos os valores de comprimento de ligações N-Ru presentes no complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(MeObipy)] (N-Ru *trans* a cloreto igual a 2,093 Å e N-Ru *trans* a fósforo igual a 2,094 Å) observa-se então que após a substituição do ligante cloreto pelo ligante hidreto, há um aumento dos comprimentos das ligações no complexo hidreto - N-Ru (*trans* P) 2,116 Å e N-Ru (*trans* H) 2,184 Å.

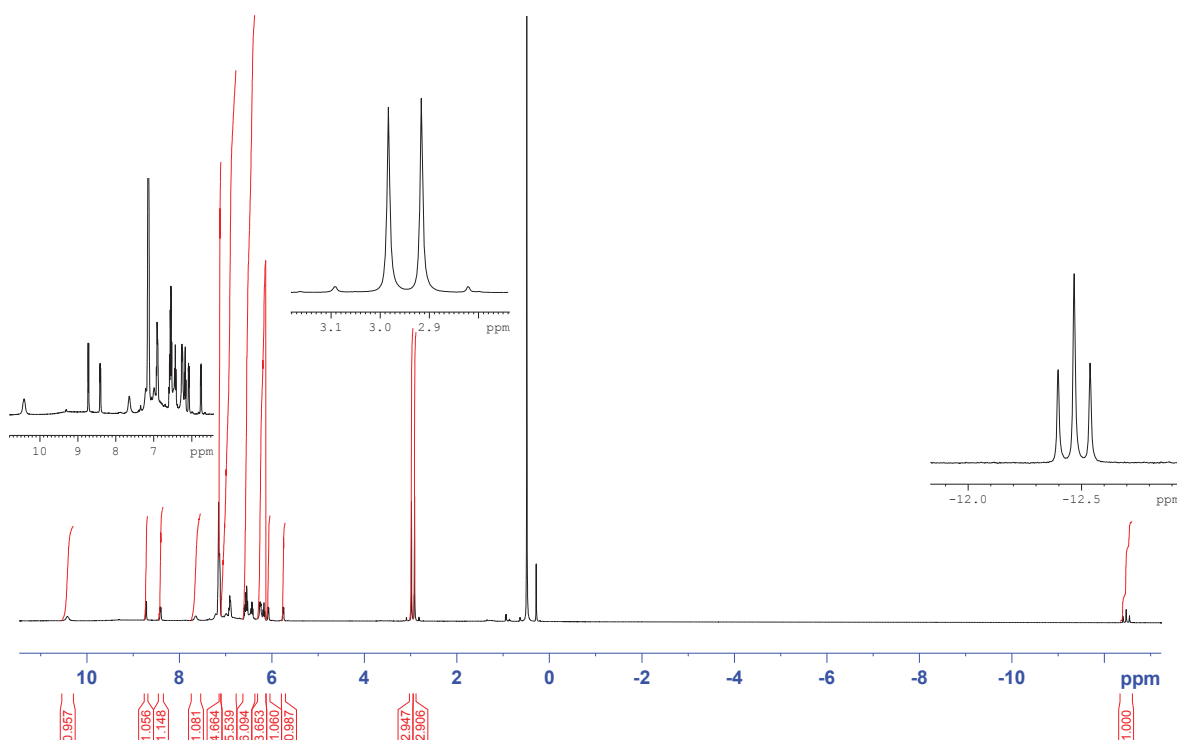
Se compararmos os comprimentos de ligação P-Ru (ligação P-Ru *trans* a cloreto 2,297 Å e ligação P-Ru *trans* a N 2,340 Å) presentes no complexo dicloro com os valores de ligação presentes no complexo hidreto (P-Ru *trans* a cloreto 2,256 e P-Ru *trans* a N 2,299) é possível observar um encurtamento das ligações P-Ru.

Esse fato pode ser explicado pela presença na esfera de coordenação de um ligante que é doador σ muito forte, o hidreto. Isso deixa o metal rico em elétrons e então fortalece as ligações P-Ru através da retroligação metal-fósforo.

Os sinais de RMN fósforo da amostra revelaram um deslocamento químico maior em relação ao complexo precursor (δ 67,88 ppm e δ 58,77 ppm em comparação com o precursor e δ 41.56 ppm δ 34.0 ppm – figura 51). Isso pode ser explicado pela substituição do ligante cloreto *cis* ao ligante bifosfínico pelo hidreto. Esse ligante é um doador σ mais forte que o cloreto o qual deixa o centro metálico mais rico em elétrons e consequentemente, pelo efeito sinérgico que os ligantes fosfínicos sofrem, deslocam os sinais para regiões mais desblindadas em função do aumento da retrodoação. [133-134]

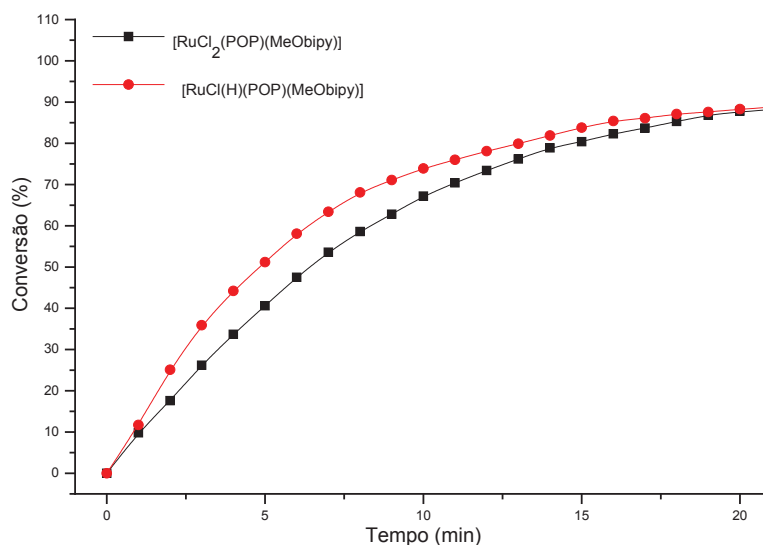
Na figura 53 está o espectro de hidrogênio onde observa-se que na região negativa há um sinal centrado em -12,46 ppm (dd J_{H-P} 29,15Hz e 28,21) com multiplicidade de duplete de dupletos, consequência do acoplamento H-P. [135] Os valores de constantes de acoplamento J_{H-P} são característicos de átomos de hidrogênio em posição *cis* a átomos de fósforo não equivalentes em complexos de Rutênio.[136]

Figura 53 - Espectro de rmn de ^1H do produto obtido da reação do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{MeObipy})]$ em solução de $\text{KOH}/i\text{-propanol}$.



O produto obtido foi submetido a um teste em reação de transferência de hidrogênio na redução da acetofenona nas mesmas condições do seu complexo precursor. O que pode-se observar é uma diferença nos valores de TOF nos tempos onde há 50% de conversão. O complexo monohidreto teve um valor de TOF 3205 h^{-1} levemente maior que o seu precursor cloreto, 2343 h^{-1} (figura 54).

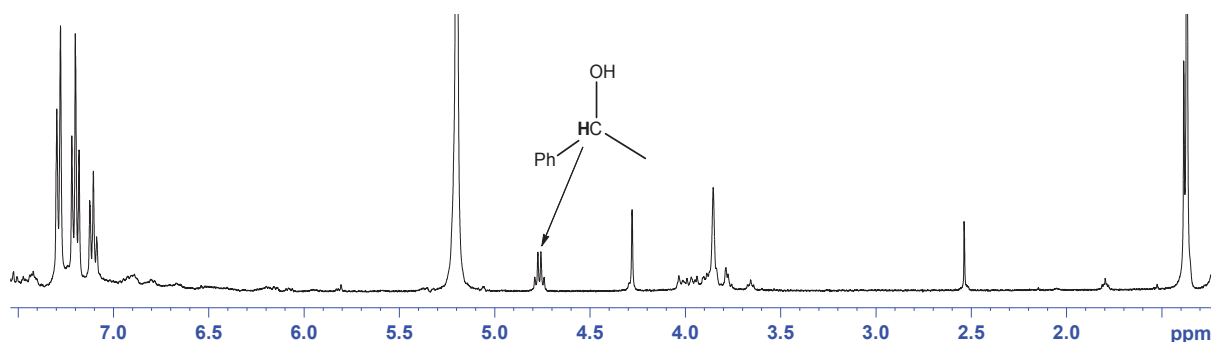
Figura 54 - Representação gráfica da reação de transferência de hidrogênio na redução da acetofenona para os complexos contendo o ligante MeObipy. Não detectou-se a presença do álcool quando efetuado teste catalítico na ausência de base.



Ainda, com o objetivo de examinar o possível mecanismo pelo qual a reação ocorre nas condições, fez-se o RMN do complexo monohidreto em solução de benzeno deuterado na presença de acetofenona, na proporção 1:1 catalisador:substrato.

Nessas condições, não foi possível detectar sinais característicos do respectivo álcool. Então, foi feito o mesmo experimento utilizando isopropanol deuterado. Deixou-se a solução em refluxo durante uma hora. Observou-se então (figura 55) o sinal característico do 1-feniletanol (q, 4,76 ppm J_{H-H} 6,51 Hz).

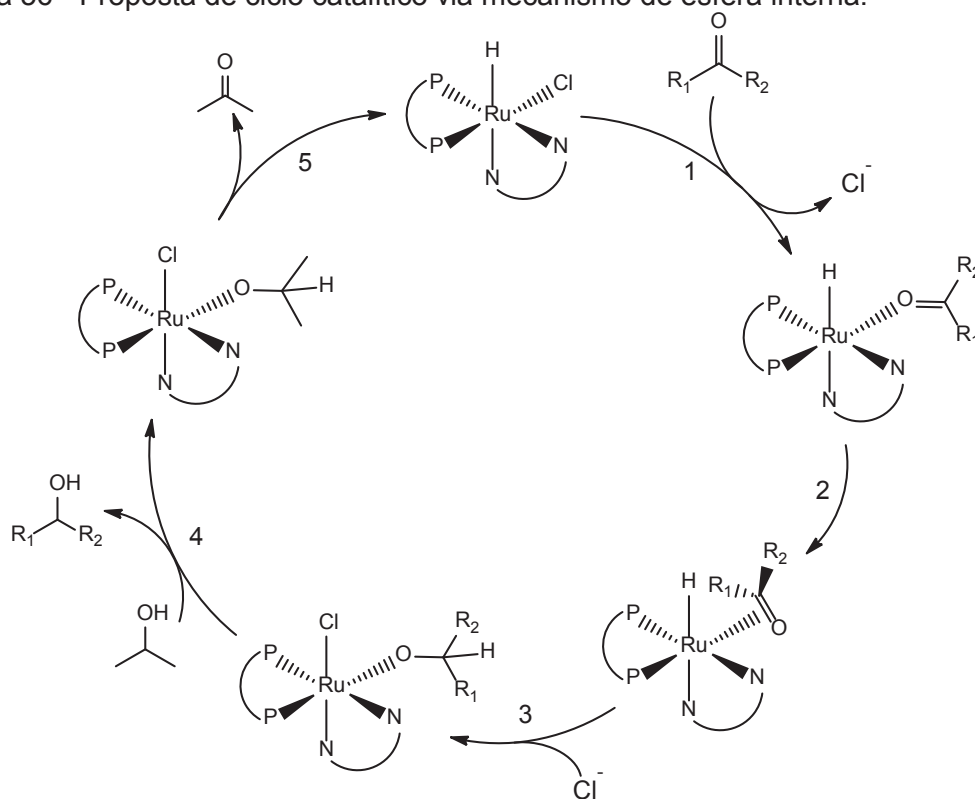
Figura 55 – Espectro de hidrogênio do meio reacional benzeno deuterado na presença de acetofenona, na proporção 1:1 catalisador:substrato.



Através da análise dos espectros de RMN, pode-se especular que catalisador atua através do mecanismo de esfera interna monohidreto e propõem-se um mecanismo (figura 56) para a reação de transferência de hidrogênio na redução da acetofenona utilizando o complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(MeObipy)].

No primeiro passo, a cetona coordena-se via doação σ e então a cetona insere-se via doação π . O complexo metal-alcóxido é formado (passo 3), através da transferência do hidreto para a cetona e então o produto é liberado através da troca do ligante pelo 2-propanol (passo 4). Finalmente o complexo hidreto é então regenerado através da β -eliminação com a formação de acetona.

Figura 56 - Proposta de ciclo catalítico via mecanismo de esfera interna.

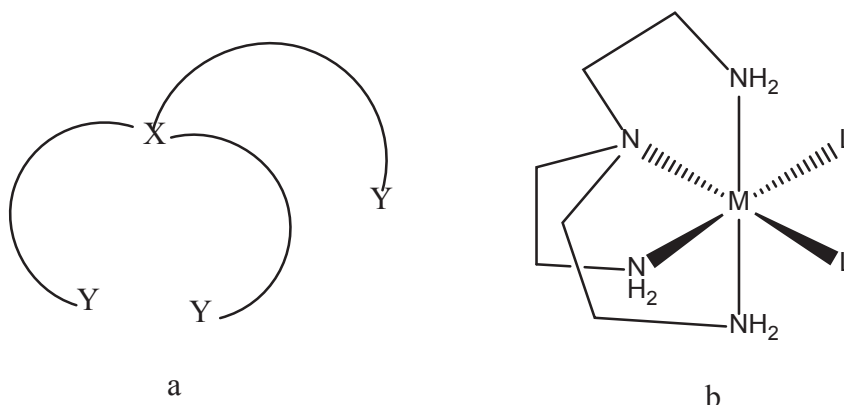


8 SÍNTESE E ENSAIOS ANTIBACTERIANOS DOS COMPLEXOS DA SÉRIE [Ru(CO)(PR₃)(tren)]Cl₂

Ligantes N-doadores chamados de ligantes tripodais, potencialmente tetradentados, são amplamente difundidos em química de coordenação, e vários exemplos de compostos de coordenação contendo esse grupo de ligantes existem na literatura [137].

Ligantes tripodais contém 4 átomos que podem se coordenar ao metal e sua estrutura geral está representado na Figura 56. Esses ligantes possuem um nitrogênio central terciário e três terminais.

Figura 57 - Estrutura genérica de um ligante tripodal, X pode ser igual a Y; (b) Uma das estruturas do ligante tren coordenado [137].



Os átomos de nitrogênio terminais pode ser um simples NH_2 [138-139] ou grupos mais complexos, tal como 2-piridil [140-141], 2-pirrolil [142] e 2-indolil [143], apenas para mencionar alguns exemplos.

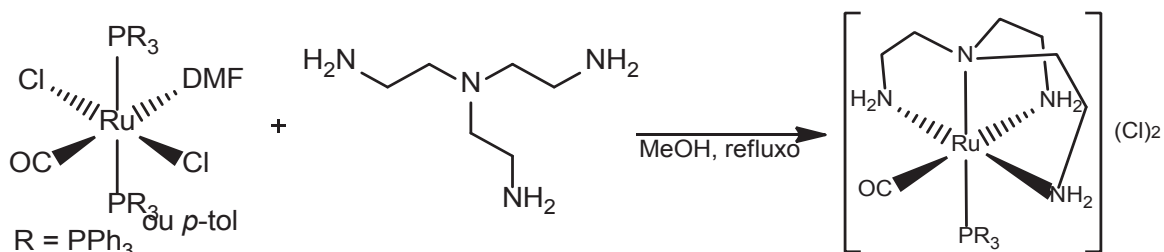
A presença de tais ligantes na esfera de coordenação do metal pode reduzir o número de possíveis isômeros e, em complexos octaédricos, controlar a coordenação dos outros ligantes nos sítios remanescentes cis. O controle preciso da esfera de coordenação do metal é desejável, e de crucial importância, com reflexos em catálise [144-145] e biologia [146-147]. Além disso, a presença de grupos -NH_2 podem participar em interações secundárias [148] e ajudar a formação de ligação DNA-metal, como a descoberta por Sadler et al [149].

O tris(2-aminoetil)amina é a primeira amina tripodal sintetizada e foi relatada pela primeira vez em 1896 por Ristenpart [137]. Desde então, vários compostos de coordenação foram preparados, especialmente dos metais de transição primeira linha [137-150-151-152].

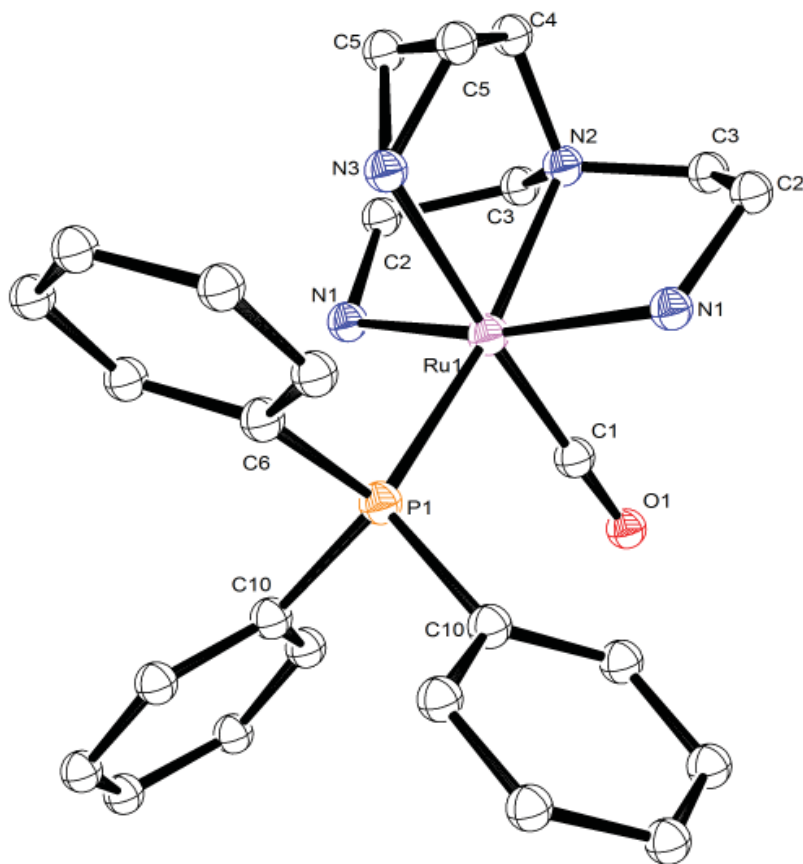
Embora a química contendo ligantes N doadores de rutênio é bem documentada [126-145-153-154-155-156], exemplos de complexos de rutênio com ligante TREN são raros. No início da preparação deste texto, tanto quanto é do nosso conhecimento, apenas três exemplos de complexos, um de Ru (II) e dois de Ru (III), podem ser encontrados na literatura. Recentemente, Zeller et. al [157] relataram mais dois exemplos de Ru (II) complexos contendo TREN.

As reações desta série foram realizadas de acordo com a rota descrita na figura 58. A primeira síntese nesta série foi realizada sem a presença de KPF_6 no meio reacional, formando o complexo com o contra-íon Cl , que apresentou solubilidade em H_2O .

Figura 58 - Rota sintética para a série de complexos $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$



Foram obtidos cristais por lenta difusão de éter dietílico em uma solução do complexo em propanona (complexo contendo PPh_3) e de uma solução de MeOH (complexo contendo p-tol). Os estudos de difração de raios X revelou uma geometria octaédrica distorcida para ambos os complexos, como evidenciado pelos comprimentos de ligação Ru-P, Ru-C e Ru-N e os respectivos ângulos de ligação (ver Figuras 58 e 59 e Tabelas 23 e 24 para as estruturas cristalográficas e comprimentos de ligação selecionados e ângulos).

Figura 59 - Estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})](\text{Cl})_2$ Tabela 23 - Valores de comprimento selecionados para o complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})](\text{Cl})_2$

Ligação	Comprimento (Å)
Ru(1)-C(1)	1.8543(14)
Ru(1)-N(1)#1	2.1399(10)
Ru(1)-N(1)	2.1399(10)
Ru(1)-N(2)	2.1488(12)
Ru(1)-N(3)	2.1849(15)
Ru(1)-P(1)	2.3379(5)
O(1)-C(1)	1.1504(18)

Tabela 24 - Valores de ângulos de ligação selecionados para o complexo [Ru(CO)(PPh₃)(tren)(PF₆)₂]

Ligação	Ângulo (°)
C(1)-Ru(1)-N(1)#1	88.91(3)
C(1)-Ru(1)-N(1)	88.91(3)
N(1)#1-Ru(1)-N(1)	163.60(5)
C(1)-Ru(1)-N(2)	97.36(5)
N(1)#1-Ru(1)-N(2)	82.08(3)
N(1)-Ru(1)-N(2)	82.08(3)
C(1)-Ru(1)-N(3)	176.44(6)
N(1)#1-Ru(1)-N(3)	90.59(3)
N(1)-Ru(1)-N(3)	90.59(3)
N(2)-Ru(1)-N(3)	79.08(5)
(C1)-Ru(1)-P(1)	92.60(4)
N(1)#1-Ru(1)-P(1)	98.17(3)
N(1)-Ru(1)-P(1)	98.17(3)
N(2)-Ru(1)-P(1)	170.03(3)
N(3)-Ru(1)-P(1)	90.96(4)
O(1)-C(1)-Ru(1)	178.97(12)

Figura 60 - Estrutura cristalográfica do complexo [Ru(CO)(P(*p*-tol)₃)(tren)]Cl₂

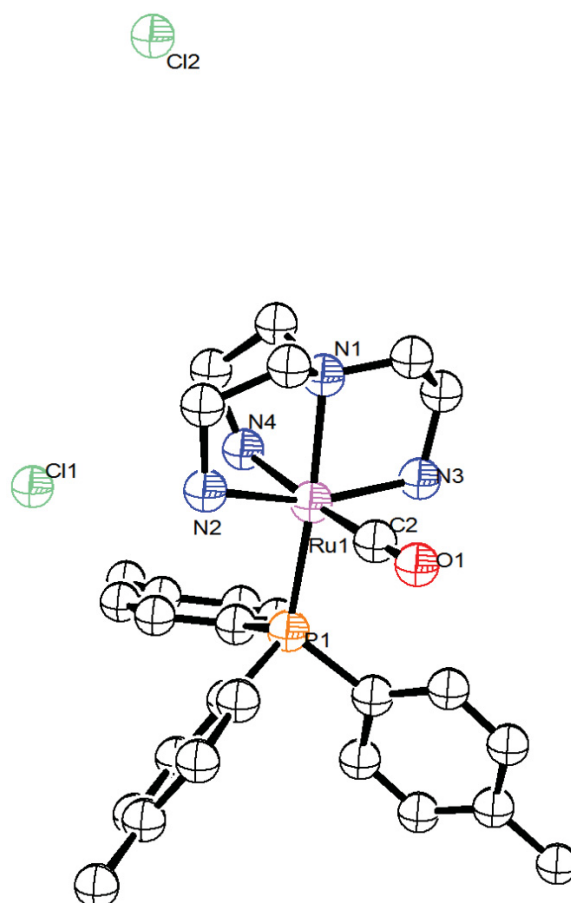


Tabela 25 - Valores de comprimento selecionados para o complexo [Ru(CO)(P{*p*-tol}₃)(tren)]Cl₂

Ligação	Comprimento (Å)
Ru(1)-P(1)	2.326
Ru(1)-N(1)	2.139
Ru(1)-N(2)	2.149
Ru(1)-N(3)	2.146
Ru(1)-N(4)	2.172
O(1)-C(1)	1.144

Tabela 26 - Valores de ângulos de ligação selecionados para o complexo [Ru(CO)(P{*p*-tol}₃)(tren)]Cl₂

Ligação	Ângulo (°)
P1-Ru1-N1	172,50
P1-Ru1-C2	91,42
P1-Ru1-N2	98,32
P1-Ru1-N3	98,29
P1-Ru1-N4	92,80
N1-Ru1-C2	96,08
N1-Ru1-N2	81,41
N1-Ru1-N3	82,12
N1-Ru1-N4	79,70
C2-Ru1-N2	91,15
C2-Ru1-N3	88,50
C2-Ru1-N4	175,75
N2-Ru1-N3	163,39
N2-Ru1-N4	88,72
N3-Ru1-N4	90,42
Ru1-C2-O1	178,35

O complexo [Ru(CO)(PPh₃)(tren)](PF₆)₂ cristalizou no sistema cristalino monoclinico e grupo espacial P2₁/m. Devido a uma desordem observada em C5, o centro metálico e todo o complexo ocupam uma posição especial. A molécula está em um plano de reflexão e metade da molécula é necessária para descrever toda a estrutura do cristal. Por outro lado, [Ru(CO)(P{*p*-tol}₃)(tren)]Cl₂ cristalizou no sistema cristálico monoclinico e no grupo espacial P2₁/c. Os comprimentos de ligação Ru-PR₃ são 2.3379(5) e 2.326 Å para R = Ph e R = *p*-tol, respectivamente, dentro do intervalo observado para outros complexos Ru²⁺-fosfina [158] [100]. Os comprimentos de ligação Ru-CO 1.8543(14) e 1.855 Å para PPh₃ e *p*-tol, respectivamente, são essencialmente os mesmos dentro desvio padrão. Estes comprimentos de ligação Ru-CO são ligeiramente mais longos do que os encontrados para [RuCl(CO)(tren)]Cl (Ru-C 1.838(2) Å) [159], embora os comprimentos de ligação C-O 1.1504(18) e 1.144 Å para PPh₃ e *p*-

tol, respectivamente, são essencialmente os mesmos encontrados para $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{tren})]\text{Cl}$ (C-O 1.149(3) Å) [159].

Os comprimentos de ligação Ru-N para os dois complexos sintetizados são, em geral, mais longos do que os encontrados em $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{tren})]\text{Cl}$ [159] e $[\text{Ru}(\text{tren})(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2$ [160].

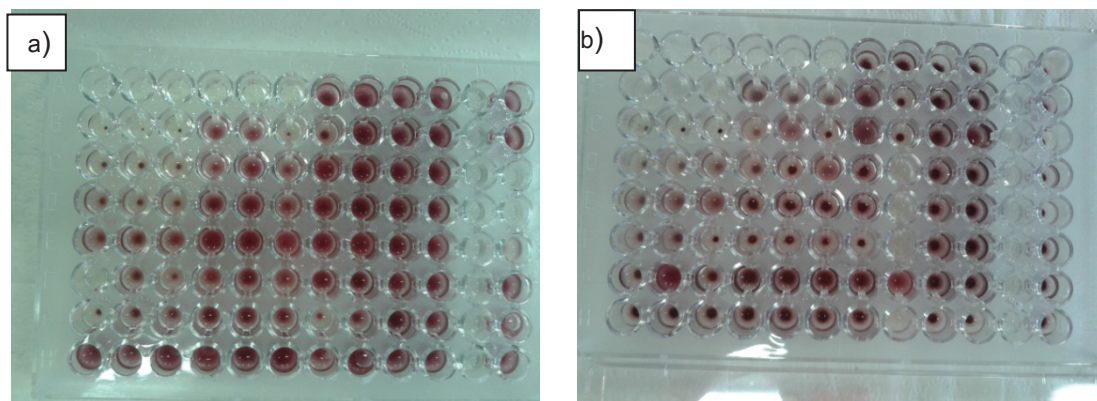
Notavelmente, o Ru-N3, 2.1849(15) Å e Ru-N4, 2.172 Å, que são os átomos de N trans a CO, são as ligações Ru-N mais longas encontrados em ambos os complexos, (ver tabelas de distâncias), atribuíveis ao efeito trans estrutural do ligante CO.

8.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS ENSAIOS ANTIBACTERIANOS

Os complexos $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$ e $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$ bem como os seus ligantes na forma livre (PPh_3 (trifenilfosfina) e Ptol (tri- $\text{P}\{p\text{-tol}\}_3$ fosfina)) foram submetidos a ensaios antibacterianos, a partir do método da concentração mínima inibitória (MIC). Os compostos foram avaliados pelo seu possível potencial frente a cinco cepas de bactérias: Gram – negativas, *E. coli* (ATCC 25922) e *P. aeruginosa* (ATCC 27853); e Gram – positivas, *S. aureus* (ATCC 25932), *S. epidermidis* (ATCC 12228) e *E. faecalis* (ATCC 29212).

De acordo com o que foi citado anteriormente, a determinação da concentração mínima inibitória (MIC) dos compostos testados é correspondente ao primeiro micropoço imediatamente anterior ao micropoço onde foi possível verificar a presença da coloração rosa (sal de formazan), conforme pode ser evidenciado nas Figuras 61a e 61b. Por exemplo, na Figura 61a, o complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{Ptol}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$ está situado nas filas (A até H) e colunas 1, 2 e 3 (triplicata), assim, observa-se que a última fila que possui a coloração rosa é a 1B, 2B e 3B, dessa maneira, a concentração mínima inibitória desse complexo foi de 500 µg/mL (a concentração dos poços 1A, 2A e 3A – ausência do pigmento), a qual inibiu o crescimento de cepas de *E. coli*.

Figura 61 - Representação do ensaio da MIC para os complexos (fila e colunas 1, 2 e 3 - $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$ (fila e coluna 4, 5 e 6- $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$ e os ligantes livres (PPh_3 – fila e coluna 7 e 8 Ptol_3 – fila e coluna 9 e 10) . Na figura 2a – estão representadas as bactérias *E. coli* e para figura 2b as bactérias *E. faecalis*.



Para este mesmo complexo, observa-se que para bactérias *E. faecalis*, a concentração mínima inibitória foi de $250 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ (Figura 61b – fila 1B, 2B e 3B). Dessa forma, a MIC utilizada para inibir o crescimento desse microrganismo é menor do que a MIC para bactérias *E.coli*. Observa-se também, que todos os ligantes na sua forma livre, apresentaram resultados de $\text{MIC} > 500 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ (Figura 61a 61b.)

Os resultados obtidos dos ensaios antibacterianos estão apresentados nas tabelas 27 e 28. A tabela 27, mostra os resultados da concentração mínima inibitória (MIC) frente às bactérias Gram-positivas e a tabela 28 mostra os resultados da concentração mínima inibitória (MIC) frente às bactérias Gram-negativas, bem como os diferentes tempos de incubação.

Tabela 27 - Resultados obtidos de MIC ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) utilizando cepas de bactérias Gram-positivas.

COMPOSTOS	CEPAS GRAM-POSITIVAS								
	MIC ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)								
	<i>S. aureus</i>			<i>S. epidermidis</i>			<i>E. faecalis</i>		
	24h	48h	72h	24h	48h	72h	24h	48h	72h
$[\text{Ru}(\text{CO})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$	62.0	62.0	62.0	62.0	125.0	125.0	250	250	250
$[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$	500	500	500	500	500	500	500	500	500
PPh_3	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500
$\text{P}\{p\text{-tol}\}_3$	>500	>50	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500
Penicilina	>15	>15	>15	>15	15	>15	15	15	15
Cloranfenicol	3.7	3.7	3.7	15	15	15	15	15	15

A partir dos resultados da Tabela 27, observa-se que os ligantes na sua forma livre não apresentaram atividade antibacteriana para nenhuma cepa bacteriológica, pois obtiveram valores de MIC $> 500 \mu\text{g.mL}^{-1}$, assim, pode-se atribuir o potencial de inibição do crescimento das bactérias aos complexos metálicos. Diante deste resultado pode inferir que, o ligante *tren* permanece tetradentado na esfera de coordenação, ressaltando novamente o potencial da atividade aos complexos da série $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$. Porém, o intuito de utilizar complexos com ligantes mistos é a busca no aumento da atividade dos compostos, através de um efeito sinérgico [161], o que possivelmente ocorre com os complexos em estudo.

Comparando os dados obtidos neste trabalho com dados da literatura, observa-se que, por exemplo, complexos de rutênio com ligantes bipyridínicos e fenantrolina, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ (phen = 1,10-fenantrolina) e $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (bipy = 4,4'-bipyridina), apresentaram resultados de MIC maior do que $1024 \mu\text{g.mL}^{-1}$ (para os dois complexos), frente a bactérias de *S. aureus* [162]. Comparando esses valores com os complexos estudados, os quais apresentaram valores de MIC igual a $62.0 \mu\text{g.mL}^{-1}$, para o complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$, e $500 \mu\text{g.mL}^{-1}$ para o complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$, respectivamente, observa-se que os complexos deste trabalho possuem maior atividade antibacteriana diante de cepas de *S. aureus*, principalmente o complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$.

O complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$ apresentou resultados mais promissores do que o complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$ para todas as cepas Gram-positivas. Assim, pode-se atribuir uma maior seletividade para este complexo frente a este tipo de microrganismo.

Cabe ressaltar que são grupos de bactérias diferentes, assim, a composição química, estrutura, permeabilidade da parede celular, fisiologia, metabolismo e patogenicidade são distintas nas bactérias Gram-positivas e Gram-negativas [111], da mesma maneira, que os compostos estudados atuaram de forma diferente nas células.

Uma das principais diferenças entre essas bactérias é a parede celular. As Gram-positivas possuem parede celular com uma única e espessa camada de peptidoglicanos, responsável pela manutenção da célula e sua rigidez, conseqüentemente possuem uma estrutura forte em tensão. Já as Gram-negativas, possuem parede celular mais delgada e apresentam uma segunda membrana lipídica, diferente da membrana plasmática, possuem um alto conteúdo lipopolissacarídeo (LPS). [163]

A respeito de fatores de ataque ou agressão, as células Gram-positivas e Gram-negativas caracterizam-se por graus diferentes de virulência. As bactérias Gram-negativas são constituídas por uma endotoxina, o LPS, que lhes confere a propriedade de patogenicidade, enquanto nas bactérias Gram-positivas a exotoxina, composta pelo ácido lipoteicoico, que tem como característica principal a aderência [111-112-163].

Dessa forma, a partir dos resultados das Tabelas 27 e 28, observa-se que os complexos da série $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$ demonstraram boa atividade frente aos dois grupos de bactérias. Quando esses resultados são comparados a penicilina G, por exemplo, a mesma afeta bactérias gram-positivas, mas poucas bactérias gram-negativas. Assim, os complexos $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$, principalmente o complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$ afeta amplamente tanto bactérias Gram-negativas quanto Gram-positivas e podem ser chamados de compostos de amplo espectro, enquanto a penicilina G, pode ser chamada de droga com espectro restrito de atividade microbiana [111].

A partir da Tabela 28, observa-se que os complexos $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$ e $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$ apresentaram valores iguais ($\text{MIC}=500 \mu\text{g.mL}^{-1}$) frente à bactéria *E. coli*, em todos os tempos de estudo.

Tabela 28 - Resultados obtidos de MIC ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) utilizando cepas de bactérias Gram-negativas.

COMPOSTOS	CEPAS GRAM-NEGATIVAS					
	MIC ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)					
	<i>E. coli</i>			<i>P. aeruginosa</i>		
	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72h
$[\text{Ru}(\text{CO})(\text{Ptol}_3)(\text{tren})]^{+2}\text{Cl}$	500	500	500	125.0	250	250
$[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})]^{+2}\text{Cl}$	500	500	500	500	500	500
PPh_3	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500
Ptol_3	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500
Penicilina	>15	>15	>15	>15	>15	>15
Cloranfenicol	15	15	15	7,5	>15	>15

O complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$ apresentou para todas as cepas Gram-negativas a concentração mínima inibitória de 500 $\mu\text{g/mL}$, nos tempos de 24, 48 e 72 horas.

O complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$, não apenas mostrou-se mais ativo para bactérias Gram-positivas, como também para bactérias Gram-negativas, assim observado nos resultados apresentados.

Cabe ressaltar que o complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$ frente a cepas de *P. aeruginosa*, inicialmente (24 horas de estudo) apresentou a MIC de 125 $\mu\text{g/mL}$, após 48 horas de estudo, a bactéria demonstrou ter resistência diante do complexo e aumento a concentração mínima inibitória para 250 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ e posteriormente essa concentração manteve-se constante até 72 horas. Esse mesmo fato ocorreu para este complexo em bactérias *S. Epidermidis* (Tabela 27).

Observando dados da literatura, Sengupta *et al.*, sintetizou complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}_x\text{H})_2]$ e avaliou o potencial antibacteriano frente as cepas de *E. coli* por 24 horas, os resultados obtidos foram, MIC igual a 200 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ (L_1) e 250 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ (L_2), [110] respectivamente. Confrontando esses dados com os obtidos para o complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{Ptol}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$ (MIC=125 $\mu\text{g.mL}^{-1}$), observa-se que em 24 horas o complexo em estudo tem maior atividade frente a esse cepa.

As drogas antimicrobianas podem ser bactericidas (matam os microrganismos diretamente) ou bacteriostáticas (impedem o crescimento dos microrganismos) [111]. O

complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$ foi testado quanto ao seu potencial bacteriostático ou bactericida. A partir dos resultados obtidos, pode-se afirmar que o complexo apresenta potencial bactericida frente às cinco cepas estudadas neste trabalho.

Para o complexo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$, foi realizado um estudo preliminar citotóxico para averiguar os danos celulares. A partir dos resultados obtidos frente à célula MCF10 (célula de mama saudável) ($\text{IC}_{50} > 200 \mu\text{Mol/L}$), o complexo não apresentou citotoxicidade, também não demonstrou citotoxicidade frente a células tumorais como MCF-7 e MDA-MB-231 (células tumorais de mama) ($\text{IC}_{50} > 200 \mu\text{Mol/L}$). Dessa maneira, pode-se assumir que este composto é promissor como fármaco antibacteriano, pois demonstra uma seletividade a organismos procariontes e uma não-toxicidade a organismos eucariontes.

Cabe ressaltar que essa série de complexos com fórmula geral $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{tren})]\text{Cl}_2$ são interessantes e seletivos frente as cinco cepas bacterianas estudadas aqui, principalmente por se tratar de complexos solúveis em água. Dessa maneira, esses complexos podem ser considerados compostos relevantes na quimioterapia antibacteriana.

Por fim, compete enfatizar que existem alguns fatores importantes para que um complexo metálico possa apresentar atividade antimicrobiana, tais como: fatores estruturais, pode-se citar a capacidade que alguns ligantes apresentam em formar anéis quelatos com diferentes centros metálicos; a natureza do ligante; carga total dos complexos; geralmente a atividade antimicrobiana decresce na seguinte ordem: catiônico > neutro > aniônico; a natureza do contra-íon, em complexos catiônicos e/ou binucleares poderiam refletir em complexos com maior atividade; números de centros metálicos, na maioria das vezes complexos binucleares são mais ativos do que mononucleares [164].

9 CONCLUSÃO

O ligante bifosfínico DPEphos oferece uma variedade de modos de coordenação e também revelou potencial comportamento hemilábil. Vários novos complexos de rutênio(II) contendo DPEphos em diferentes modos de coordenação possíveis foram sintetizados e foram caracterizados. O ligante DPEphos possui ângulo de quelato maior que 90° quando na forma bidentada através dos seus átomos de fósforo com uma estrutura relativamente rígida, porém versátil.

Compostos inéditos contendo o ligante bifosfínico DPEphos e N-N doadores foram obtidos monocristais. Esses foram resolvidos, confirmaram os dados obtidos por espectroscopia de ressonância magnética e os compostos demonstraram reatividade com monóxido de carbono interessante.

De modo geral as reações de transferência de hidrogênio resultaram em conversões consideráveis para os complexos contendo ligantes N-N doadores com valores de TOF altos. Os complexos que contém pelo menos uma unidade NH_2 demonstraram valores de TOF maiores que aqueles análogos imínicos, fato que pode indicar que o mecanismo pelo qual os catalisadores amínicos atuam é através do mecanismo de esfera externa.

Um complexo foi testado frente a solução básica de isopropanol e seu produto foi isolado. Observou-se espectroscopicamente que ocorreu a substituição do ligante cloreto *cis* ao átomo de fósforo do ligante DPEphos pelo ligante hidreto. Esse fato foi comprovado pela difração de raios x de mono cristal.

O estudo *in situ* do complexo monohidreto revelou que quando em solvente não prótico, o complexo hidreto não é transferido à cetona e que o teste em solvente prótico produz o correspondente álcool. E através da espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ não detectou-se ligante fosfínico livre. Isso é uma indicativa de que o segundo cloreto fornece o sítio de coordenação para o substrato e então os compostos imínicos atuam através do mecanismo de esfera interna.

Dois compostos carbonílicos contendo o ligante tren foram sintetizados e suas estruturas foram determinadas através de difração de raios x de monocristal. Esses compostos solúveis em água e foram submetidos a ensaios antibacterianos e revelaram resultados promissores.

REFERÊNCIAS

- [1] KAUFFMAN, G. B. Alfred werner's research on structural isomerism. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 11, n. 2, p. 161-188, 1973/09/01/ 1973.
- [2] LEEUWEN, P. W. N. M. **Homogeneous Catalysis: Understanding the Art**. Springer, 2004.
- [3] KAMER, P. C. J.; VAN LEEUWEN, P. W. N. M. **Phosphorus(III)Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis**. Wiley, 2012.
- [4] NOYORI, R. Asymmetric Catalysis: Science and Opportunities (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 12, p. 2008-2022, 2002.
- [5] NEGISHI, E.-I. Magical Power of Transition Metals: Past, Present, and Future (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 30, p. 6738-6764, 2011.
- [6] GRUBBS, R. H. Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 23, p. 3760-3765, 2006.
- [7] KNOWLES, W. S. Asymmetric Hydrogenations (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 12, p. 1998-2007, 2002.
- [8] SUZUKI, A. Cross-Coupling Reactions Of Organoboranes: An Easy Way To Construct C-C Bonds (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 30, p. 6722-6737, 2011.
- [9] REPPE, W.; SCHWECKENDIEK, W. J. Cyclisierende Polymerisation von Acetylen. III Benzol, Benzolderivate und hydroaromatische Verbindungen. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 560, n. 1, p. 104-116, 1948.
- [10] FAGUNDES, F. D. et al. Ruthenium-carbonyl complexes with P/O or P/N donor ligands: Effect of the chelate ring size and donor atom. **Polyhedron**, v. 42, n. 1, p. 207-215, 2012.
- [11] DA SILVA, J. P. et al. fac-/mer-[RuCl₃(NO)(P-N)] (P-N = [o-(N,N-dimethylamino)phenyl]diphenylphosphine): Synthesis, characterization and DFT calculations. **Inorganica Chimica Acta**, v. 373, n. 1, p. 8-18, 2011.
- [12] ANGELL, S. E. et al. Hemilabile coordination complexes for sensing applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 13-14, p. 1829-1841, 2006.
- [13] BRAUNSTEIN, P.; NAUD, F. Hemilability of hybrid ligands and the coordination chemistry of oxazoline-based systems. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 40, n. 4, p. 680-699, 2001 2001.
- [14] YEH, W.-Y.; CHENG, Y.-J.; CHIANG, M. Y. Substitution Reactions of CpW₂(CO)₇(μ-PPh₂) with Diphosphine Ligands. **Organometallics**, v. 16, n. 5, p. 918-925, 1997/03/01 1997.
- [15] ALLMAN, T.; GOEL, R. G. The basicity of phosphines. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 60, n. 6, p. 6, 1982.
- [16] NAWARA-HULTZSCH, A. J. et al. Rational Design of Highly Active "Hybrid" Phosphine-Phosphinite Pincer Iridium Catalysts for Alkane Metathesis. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 11, p. 2505-2514, 2013/11/01 2013.
- [17] NEWKOME, G. R. Pyridylphosphines. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 6, p. 2067-2089, 1993.
- [18] YAN, Y.; UNIVERSITY, T. P. S. **Development of Efficient Phosphorus Ligands for Transition Metal Catalyzed Reactions**. Pennsylvania State University, 2006.
- [19] OSBORN, J. A. et al. The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions thereof including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, n. 0, p. 1711-1732, 1966.

- [20] EVANS, D.; OSBORN, J. A.; WILKINSON, G. Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, n. 0, p. 3133-3142, 1968.
- [21] PRUETT, R. L.; SMITH, J. A. Low-pressure system for producing normal aldehydes by hydroformylation of α -olefins. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 34, n. 2, p. 327-330, 1969/02/01 1969.
- [22] HEMS, W. P. et al. [(Bisphosphine) Ru(II) Diamine] Complexes in Asymmetric Hydrogenation: Expanding the Scope of the Diamine Ligand. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 12, p. 1340-1347, 2007/12/01 2007.
- [23] ABDUR-RASHID, K.; LOUGH, A. J.; MORRIS, R. H. RuHCl(diphosphine)(diamine): Catalyst Precursors for the Stereoselective Hydrogenation of Ketones and Imines1. **Organometallics**, v. 20, n. 6, p. 1047-1049, 2001/03/01 2001.
- [24] SCHWARZENBACH, G. Der Chelateffekt. **Helvetica Chimica Acta**, v. 35, n. 7, p. 2344-2359, 1952.
- [25] ISSLEIB, K.; MÜLLER, D.-W. Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, III. Darstellung ditert. Phosphine $R_2P[CH_2]_nPR_2$. **Chemische Berichte**, v. 92, n. 12, p. 3175-3182, 1959.
- [26] HIEBER, W.; FREYER, W. Zur Kenntnis der Reaktionen des Kobalttetracarbonyls mit verschiedenartigen Basen, VII. Reaktionen des Kobaltcarbonyls mit Verbindungen des 3-wertigen Phosphors und seiner Homologen. **Chemische Berichte**, v. 93, n. 2, p. 462-467, 1960.
- [27] CHATT, J.; HART, F. A. 276. Reactions of tertiary diphosphines with nickel and nickel carbonyl. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, n. 0, p. 1378-1389, 1960.
- [28] HIROSE, K.; KEIM, W. Olefin oligomerization with nickel PO chelate complexes. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 73, n. 3, p. 271-276, 1992/06/01/ 1992.
- [29] IWAMOTO, M.; YUGUCHI, S. Reaction of Butadiene with Ethylene. II.1 New Catalytic Systems in Synthesis of 1,4-Hexadiene. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 31, n. 12, p. 4290-4291, 1966/12/01 1966.
- [30] NOYORI, R. Asymmetric Catalysis: Science and Opportunities (Nobel Lecture 2001). **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 345, n. 1-2, p. 15-32, 2003.
- [31] POULIN, J.-C.; DANG, T.-P.; KAGAN, H. B. Hydrogenation catalytique homogène à l'aide de complexes rhodium—diphosphines. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 84, n. 1, p. 87-92, 1/7/ 1975.
- [32] SELKE, R.; PRACEJUS, H. Phosphinites of carbohydrates as chiral ligands for asymmetric synthesis catalysed by complexes: Part II1. Superiority of phenyl 4,6-O-(R)-benzylidene-2,3-O-bis(diphenylphosphino)- β -D-glucopyranoside for rhodium(I)-catalysed hydrogenation of amino acid precursors. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 37, n. 2-3, p. 213-225, 10// 1986.
- [33] KNOWLES, W. S.; SABACKY, M. J.; VINEYARD, B. D. Catalytic asymmetric hydrogenation. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 1, p. 10-11, 1972.
- [34] KNOWLES, W. S. et al. Asymmetric hydrogenation with a complex of rhodium and a chiral bisphosphine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, n. 9, p. 2567-2568, 1975/04/01 1975.
- [35] KNOWLES, W. S. Application of organometallic catalysis to the commercial production of L-DOPA. **Journal of Chemical Education**, v. 63, n. 3, p. 222, 1986/03/01 1986.
- [36] MIYASHITA, A. et al. Synthesis of 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP), an atropisomeric chiral bis(triaryl)phosphine, and its use in the rhodium(I)-catalyzed asymmetric hydrogenation of α -(acylamino)acrylic acids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 27, p. 7932-7934, 1980/12/01 1980.

- [37] BURK, M. J. C₂-symmetric bis(phospholanes) and their use in highly enantioselective hydrogenation reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 22, p. 8518-8519, 1991/10/01 1991.
- [38] NOZAKI, K. et al. Asymmetric hydroformylation of allylic alcohols catalyzed by Rh(I)-(R,S)-BINAPHOS. **Tetrahedron Letters**, v. 38, n. 26, p. 4611-4614, 1997/06/30/ 1997.
- [39] TOGNI, A. Planar-chirale Ferrocene: Synthesemethoden und Anwendungen. **Angewandte Chemie**, v. 108, n. 13-14, p. 1581-1583, 1996.
- [40] GILLESPIE, J. A.; DODDS, D. L.; KAMER, P. C. J. Rational design of diphosphorus ligands - a route to superior catalysts. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 11, p. 2751-2764, 2010.
- [41] HANCOCK, R. D. Chelate ring size and metal ion selection. The basis of selectivity for metal ions in open-chain ligands and macrocycles. **Journal of Chemical Education**, v. 69, n. 8, p. 615, 1992/08/01 1992.
- [42] TOLMAN, C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 77, n. 3, p. 313-348, 1977/06/01 1977.
- [43] Electron donor-acceptor properties of phosphorus ligands. Substituent additivity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 92, n. 10, p. 2953-2956, 1970/05/01 1970.
- [44] XIAO, S. et al. Nature of the frontier orbitals in phosphine, trimethylphosphine, and trifluorophosphine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, n. 24, p. 7033-7037, 1983/11/01 1983.
- [45] MARYNICK, D. S. .pi.-Accepting abilities of phosphines in transition-metal complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, n. 14, p. 4064-4065, 1984/07/01 1984.
- [46] PACCHIONI, G.; BAGUS, P. S. Metal-phosphine bonding revisited. sigma-Basicity, pi-acidity, and the role of phosphorus d orbitals in zerovalent metal-phosphine complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 21, p. 4391-4398, 1992/10/01 1992.
- [47] DRAGO, R. S.; JOERG, S. Phosphine EB and CB Values. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 11, p. 2654-2663, 1996/01/01 1996.
- [48] JOERG, S.; DRAGO, R. S.; SALES, J. Reactivity of Phosphorus Donors. **Organometallics**, v. 17, n. 4, p. 589-599, 1998/02/01 1998.
- [49] GRAHAM, W. A. G. Approach to the separation of inductive and mesomeric effects in complexes of the types LMn(CO)₅ and LMo(CO)₅. **Inorganic Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 315-321, 1968/02/01 1968.
- [50] GOLOVIN, M. N. et al. Quantitative separation of σ and π components of transition metal-phosphorus bonding and the application of ligand effects in organometallic chemistry. **Organometallics**, v. 4, n. 11, p. 1981-1991, 1985/11/01 1985.
- [51] TOBISCH, S.; ZIEGLER, T. [Ni₀L]-Catalyzed Cyclodimerization of 1,3-Butadiene: A Density Functional Investigation of the Influence of Electronic and Steric Factors on the Regulation of the Selectivity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 44, p. 13290-13301, 2002/11/01 2002.
- [52] GLEICH, D.; HUTTER, J. Computational Approaches to Activity in Rhodium-Catalysed Hydroformylation. **Chemistry – A European Journal**, v. 10, n. 10, p. 2435-2444, 2004.
- [53] PACCHIONI, G.; BAGUS, P. S. Metal-phosphine bonding revisited. .sigma.-Basicity, .pi.-acidity, and the role of phosphorus d orbitals in zerovalent metal-phosphine complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 21, p. 4391-4398, 1992/10/01 1992.

- [54] GONZÁLEZ-BLANCO, Ò.; BRANCHADELL, V. Metal–Phosphorus Bonding in Fe(CO)₄PR₃ Complexes. A Density Functional Study. **Organometallics**, v. 16, n. 25, p. 5556–5562, 1997/12/01 1997.
- [55] LANDIS, C. R. et al. Computational Assessment of the Effect of σ–π Bonding Synergy and Reorganization Energies on Experimental Trends in Rhodium–Phosphine Bond Enthalpies. **Organometallics**, v. 19, n. 23, p. 4878–4886, 2000/11/01 2000.
- [56] BROWN, T. L.; LEE, K. J. Ligand steric properties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 128, n. 1–2, p. 89–116, 1993.
- [57] WHITE, D. et al. Solid angles III. The role of conformers in solid angle calculations. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 495, n. 1–2, p. 41–51, 6/14/ 1995.
- [58] WHITE, D. et al. Quantification of substituent and ligand size by the use of solid angles. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, n. 9, p. 1042–1049, 1993.
- [59] BROWN, T. L.; LEE, K. J. Ligand steric properties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 128, n. 1, p. 89–116, 1993/10/01/ 1993.
- [60] BROWN, T. L. A molecular mechanics model of ligand effects. 3. A new measure of ligand steric effects. **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 7, p. 1286–1294, 1992/04/01 1992.
- [61] KOIDE, Y.; BOTT, S. G.; BARRON, A. R. Alumoxanes as Cocatalysts in the Palladium-Catalyzed Copolymerization of Carbon Monoxide and Ethylene: Genesis of a Structure–Activity Relationship. **Organometallics**, v. 15, n. 9, p. 2213–2226, 1996/04/30 1996.
- [62] MALCHO, P. et al. Supported Rh-phosphine complex catalysts for continuous gas-phase decarbonylation of aldehydes. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 46, p. 17230–17235, 2014.
- [63] DIERKES, P.; W. N. M. VAN LEEUWEN, P. The bite angle makes the difference: a practical ligand parameter for diphosphine ligands. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 10, p. 1519–1530, 1999.
- [64] VAN LEEUWEN, P. W. N. M. et al. Ligand Bite Angle Effects in Metal-catalyzed C–C Bond Formation. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 8, p. 2741–2770, 2000/08/01 2000.
- [65] LAWRENCE, M. A. W. et al. Review: Pincer ligands—Tunable, versatile and applicable. **Polyhedron**, 2017/08/24/ 2017.
- [66] LEDGER, A. E. W. et al. Pincer Phosphine Complexes of Ruthenium: Formation of Ru(P–O–P)(PPh₃)HCl (P–O–P = xantphos, DPEphos, (Ph₂PCH₂CH₂)₂O) and Ru(dppf)(PPh₃)HCl and Characterization of Cationic Dioxygen, Dihydrogen, Dinitrogen, and Arene Coordinated Phosphine Products. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 16, p. 7244–7256, 2010/08/16 2010.
- [67] VENKATESWARAN, R.; MAGUE, J. T.; BALAKRISHNA, M. S. Ruthenium(II) Complexes Containing Bis(2-(diphenylphosphino)phenyl) Ether and Their Catalytic Activity in Hydrogenation Reactions. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 3, p. 809–817, 2007/02/01 2007.
- [68] CASEY, C. P. et al. Diphosphines with natural bite angles near 120.degree. increase selectivity for n-aldehyde formation in rhodium-catalyzed hydroformylation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 14, p. 5535–5543, 1992/07/01 1992.
- [69] KAMER, P. C. J.; VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; REEK, J. N. H. Wide Bite Angle Diphosphines: Xantphos Ligands in Transition Metal Complexes and Catalysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 11, p. 895–904, 2001/11/01 2001.
- [70] CHATTERJEE, S. et al. Optically active asymmetric di(tertiary phosphines). Crystal and molecular structure of [SP-4-3-(SP,S)]-{1-[(2-chlorophenyl)methylphosphino]-2-(dimethylphosphino)benzene-P,P [prime or minute] }{1-[1-(dimethylamino)ethyl]naphthyl-C 2,N }palladium(II)

- hexafluorophosphate. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 12, p. 1890-1896, 2001.
- [71] OTSUKA, S. Chemistry of platinum and palladium compounds of bulky phosphines. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 200, n. 1, p. 191-205, 11/4/ 1980.
- [72] THORN, D. L.; HOFFMANN, R. The olefin insertion reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, n. 7, p. 2079-2090, 1978/03/01 1978.
- [73] MIEDANER, A.; HALTIWANGER, R. C.; DUBOIS, D. L. Relationship between the bite size of diphosphine ligands and tetrahedral distortions of "square-planar" nickel(II) complexes: stabilization of nickel(I) and palladium(I) complexes using diphosphine ligands with large bites. **Inorganic Chemistry**, v. 30, n. 3, p. 417-427, 1991/02/01 1991.
- [74] BERNING, D. E.; NOLL, B. C.; DUBOIS, D. L. Relative Hydride, Proton, and Hydrogen Atom Transfer Abilities of [HM(diphosphine)₂]PF₆ Complexes (M = Pt, Ni). **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 49, p. 11432-11447, 1999/12/01 1999.
- [75] RAEBIGER, J. W. et al. Using Ligand Bite Angles To Control the Hydricity of Palladium Diphosphine Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 17, p. 5502-5514, 2004/05/01 2004.
- [76] ANGELICI, R. J. Basicities of Transition Metal Complexes from Studies of Their Heats of Protonation: A Guide to Complex Reactivity. **Accounts of Chemical Research**, v. 28, n. 2, p. 51-60, 1995/02/01 1995.
- [77] PREGOSIN, P. S. **NMR in Organometallic Chemistry**. Wiley, 2012.
- [78] MEAKIN, P.; JESSON, J. P.; TOLMAN, C. A. Nature of chlorotris(triphenylphosphine)rhodium in solution and its reaction with hydrogen. **Journal of the American Chemical Society**, v. 94, n. 9, p. 3240-3242, 1972/05/01 1972.
- [79] CRABTREE, R. H. **The organometallic chemistry of the transition metals**. Wiley, 1994.
- [80] AZEVEDO, E. R. D.; BONAGAMBA, T. J. Molecular dynamics and local molecular conformation in solid materials studied by nuclear magnetic resonance. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, p. 61-74, 2006.
- [81] BERRY, R. S. Correlation of Rates of Intramolecular Tunneling Processes, with Application to Some Group V Compounds. **The Journal of Chemical Physics**, v. 32, n. 3, p. 933-938, 1960.
- [82] POLIAKOFF, M.; TURNER, J. J. The Structure of [Fe(CO)₄] - An Important New Chapter in a Long-Running Story. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 15, p. 2809-2812, 2001.
- [83] ZIMMER, K. D.; SHOEMAKER, R.; RUMINSKI, R. R. Synthesis and characterization of a fluxional Re(I) carbonyl complex fac-[Re(CO)₃(dpop')Cl] with the nominally tri-dentate ligand dipyrdo(2,3-a:3',2'-j)phenazine (dpop'). **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, n. 5, p. 1478-1484, 3/20/ 2006.
- [84] CLAPHAM, S. E.; HADZOVIC, A.; MORRIS, R. H. Mechanisms of the H₂-hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 21-24, p. 2201-2237, 12// 2004.
- [85] DAYAN, O.; CETINKAYA, B. Mono- and binuclear ruthenium(II) complexes containing pyridine-2,6-diimine (Pydim) ligands: Synthesis, characterization and catalytic activity in the transfer hydrogenation of acetophenone. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 271, n. 1-2, p. 134-141, Jun 18 2007.
- [86] HALPERN, J.; KEMP, A. L. W. The Decarbonylation of Formic Acid by Ruthenium(II) Chloride¹. **Journal of the American Chemical Society**, v. 88, n. 22, p. 5147-5150, 1966/11/01 1966.

- [87] JAMES, B. R. Synthesis of chiral amines catalyzed homogeneously by metal complexes. **Catalysis Today**, v. 37, n. 2, p. 209-221, Aug 1997.
- [88] PUTIGNANO, E. et al. $MCl_2(ampy)(dppf)$ ($M = Ru, Os$): Multitasking Catalysts for Carbonyl Compound/Alcohol Interconversion Reactions. **Organometallics**, v. 31, n. 3, p. 1133-1142, 2012/02/13 2012.
- [89] BLASER, H. U.; PUGIN, B.; SPINDLER, F. Progress in enantioselective catalysis assessed from an industrial point of view. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 231, n. 1-2, p. 1-20, Apr 20 2005.
- [90] OHKUMA, T. et al. Asymmetric Hydrogenation of Alkenyl, Cyclopropyl, and Aryl Ketones. $RuCl_2(xylbinap)(1,2\text{-diamine})$ as a Precatalyst Exhibiting a Wide Scope. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 51, p. 13529-13530, 1998/12/01 1998.
- [91] JAMES, B. R.; MORRIS, R. H. Solvent transfer hydrogenation of [small alpha][small beta]-unsaturated aldehydes to the unsaturated alcohols catalysed by hydrido-iridium sulphoxide complexes. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 21, p. 929-930, 1978.
- [92] JAGADEESH, R. V. et al. A Convenient and General Ruthenium-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Nitro- and Azobenzenes. **Chemistry – A European Journal**, v. 17, n. 51, p. 14375-14379, 2011.
- [93] SAMEC, J. S. M.; BÄCKVALL, J.-E. Ruthenium-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Imines by Propan-2-ol in Benzene. **Chemistry – A European Journal**, v. 8, n. 13, p. 2955-2961, 2002.
- [94] MAYTUM, H. C.; TAVASSOLI, B.; WILLIAMS, J. M. J. Reduction of Aldehydes and Ketones by Transfer Hydrogenation with 1,4-Butanediol. **Organic Letters**, v. 9, n. 21, p. 4387-4389, 2007/10/01 2007.
- [95] DEL ZOTTO, A. et al. $[RuCl_2(PPh_3)(PNN')]$ Complexes as Efficient Catalysts in Transfer Hydrogenation of Ketones. **Organometallics**, v. 26, n. 23, p. 5636-5642, 2007/11/01 2007.
- [96] HUYNH, K.-D. et al. Synthesis of a new class of ligands derived from isosorbide and their application to asymmetric reduction of aromatic ketones by transfer hydrogenation. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 11, p. 2622-2631, 2011.
- [97] MAGANO, J.; DUNETZ, J. R. Large-Scale Carbonyl Reductions in the Pharmaceutical Industry. **Organic Process Research & Development**, v. 16, n. 6, p. 1156-1184, 2012/06/15 2012.
- [98] DE KONING, P. D.; JACKSON, M.; LENNON, I. C. Use of Achiral (Diphosphine) $RuCl_2$ (Diamine) Precatalysts as a Practical Alternative to Sodium Borohydride for Ketone Reduction. **Organic Process Research & Development**, v. 10, n. 5, p. 1054-1058, 2006/09/01 2006.
- [99] CETIN, A.; DAYAN, O. Transfer Hydrogenation of Acetophenone Catalyzed by in situ Generated 2,6-Bis(5-thioxo-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-3-yl)pyridine-ruthenium(II) Complexes. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 27, n. 5, p. 978-982, 2009.
- [100] CAVARZAN, D. A. et al. Mixed phosphine/diimines and/or amines ruthenium carbonyl complexes: Synthesis, characterization and transfer-hydrogenation. **Polyhedron**, v. 62, p. 75-82, 10/7/ 2013.
- [101] BARATTA, W. et al. 2-(Aminomethyl)pyridine–Phosphine Ruthenium(II) Complexes: Novel Highly Active Transfer Hydrogenation Catalysts. **Organometallics**, v. 24, n. 7, p. 1660-1669, 2005/03/01 2005.
- [102] PALMER, M. J.; WILLS, M. Asymmetric transfer hydrogenation of $C=O$ and $C=N$ bonds. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 10, n. 11, p. 2045-2061, 6/4/ 1999.
- [103] AHLFORD, K. **Asymmetric transfer hydrogenation of ketones: catalyst development and mechanistic investigation** 2011. Department of Organic Chemistry, Stockholm University Stockholm.

- [104] ZASSINOVICH, G.; MESTRONI, G.; GLADIALI, S. Asymmetric hydrogen transfer reactions promoted by homogeneous transition metal catalysts. **Chemical Reviews**, v. 92, n. 5, p. 1051-1069, 1992/07/01 1992.
- [105] GLADIALI, S.; ALBERICO, E. Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 3, p. 226-236, 2006.
- [106] RUBBO, S. D.; ALBERT, A.; GIBSON, M. I. The Influence of Chemical Constitution on Anti-Bacterial Activity. Part V: The Antibacterial Action of 8-Hydroxyquinoline (Oxine). **British Journal of Experimental Pathology**, v. 31, n. 3, p. 425-441, 1950.
- [107] THILAGAVATHI, N.; JAYABALAKRISHNAN, C. Synthesis, Spectral, Catalytic, and Bioactivity Studies of Ruthenium(III) Complexes Containing ONO Donor Schiff Base Ligands. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 54-64, 2011/01/31 2011.
- [108] ARMAREGO, W. L. F.; PERRIN, D. D. **Purification of Laboratory Chemicals (4th Edition)**: Elsevier 1997.
- [109] SILVA, S. M. et al. Essential Oils from Different Plant Parts of *Eucalyptus cinerea* F. Muell. ex Benth. (Myrtaceae) as a Source of 1,8-Cineole and Their Bioactivities. **Pharmaceuticals**, v. 4, n. 12, p. 1535-1550, 2011.
- [110] SENGUPTA, P.; GHOSH, S.; MAK, T. C. W. A new route for the synthesis of bis(pyridine dicarboxylato)bis(triphenylphosphine) complexes of ruthenium(II) and X-ray structural characterisation of the biologically active trans-[Ru(PPh₃)₂(L¹H)₂] (L¹H₂=pyridine 2,3-dicarboxylic acid). **Polyhedron**, v. 20, n. 9-10, p. 975-980, 4/30/ 2001.
- [111] TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. **Microbiologia**. ARTMED, 2004.
- [112] GUIMARÃES, D. O.; MOMESSO, L. D. S.; PUPO, M. T. Antibióticos: importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Química Nova**, v. 33, p. 667-679, 2010.
- [113] HALLMAN, P. S.; STEPHENSON, T. A.; WILKINSON, G. Tetrakis(Triphenylphosphine)Dichloro-Ruthenium(II) and Tris(Triphenylphosphine)-Dichlororuthenium(II). **Inorganic Syntheses**, v. 12, 1970.
- [114] GÓMEZ-BENÍTEZ, V. et al. High yield carbonylation of [RuCl₂(PPh₃)₃] using dimethylformamide (DMF) as convenient source of CO. The X-ray crystal structure of [RuCl₂(CO)(DMF)(PPh₃)₂]. **Journal of Molecular Structure**, v. 689, n. 1-2, p. 137-141, 2/3/ 2004.
- [115] BARATTA, W. et al. 2-(Aminomethyl)pyridine-phosphine ruthenium(II) complexes: Novel highly active transfer hydrogenation catalysts. **Organometallics**, v. 24, n. 7, p. 1660-1669, Mar 2005.
- [116] HENDERSON, W. A.; STREULI, C. A. The Basicity of Phosphines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 22, p. 5791-5794, 1960/11/01 1960.
- [117] ARIAS, A. et al. Chloridotris(pentafluorobenzenethiolato-[kappa]S)[tris(4-fluorophenyl)phosphine-[kappa]P]osmium(IV). **Acta Crystallographica Section E**, v. 66, n. 4, p. m477-m478, 2010.
- [118] QUEIROZ, S. L. et al. An Electrochemical Experiment to Monitor the Isomerization of trans- to cis-[RuCl₂(dppb)(phen)]. An Undergraduate Cyclic Voltammetry Experiment for Inorganic Chemistry. **Journal of Chemical Education**, v. 78, n. 1, p. 89, 2001/01/01 2001.
- [119] KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 9, p. 702, 1983/09/01 1983.
- [120] COE, B. J.; GLENWRIGHT, S. J. Trans-effects in octahedral transition metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 203, n. 1, p. 5-80, 2000.
- [121] SCOTT, R. A.; LUKEHART, C. M. **Applications of Physical Methods to Inorganic and Bioinorganic Chemistry**. Wiley, 2013.

- [122] MOTTERLINI, R.; MANN, B. E.; FORESTI, R. Therapeutic applications of carbon monoxide-releasing molecules. **Expert Opin Investig Drugs**, v. 14, n. 11, p. 1305, 2005.
- [123] BARBOSA, M. I. F. **Complexos carbonílicos de rutênio. De um gás tóxico a uma droga com potencial agente citotóxico**. 2007. 129 (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [124] SANTIAGO, M. O. et al. Photochemical isomerization of trans- to cis- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4,4'\text{-X}_2\text{-}2,2'\text{-bipy})]$ ($\text{X}=\text{H}$, -NO_2 , -Me , -COOH , -SMe , -O^\square SMe , -Cl , -OMe) complexes. **Polyhedron**, v. 22, n. 24, p. 3205-3211, 11/1/ 2003.
- [125] CONRAD, R. C.; RUND, J. V. Effect of basicity of nonreacting ligands on the rate of reaction of dithiooxamide with dichloro(phenanthroline)platinum(II) derivatives. **Inorganic Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 129-134, 1972/01/01 1972.
- [126] MA, G. et al. Ruthenium(II) Diphosphine/Diamine/Diimine Complexes and Catalyzed Hydrogen-Transfer to Ketones. **Organometallics**, v. 26, n. 4, p. 846-854, 2007.
- [127] PREGOSIN, P. S. ^{31}P and ^{13}C NMR Studies on Metal Complexes of Phosphorus-donors: Recognizing Surprises. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, n. 21-22, p. 2156-2170, Nov 2008.
- [128] QUEIROZ, S. L. et al. The reactivity of five-coordinate Ru(II) (1,4-bis(diphenylphosphino)butane) complexes with the N-donor ligands: ammonia, pyridine, 4-substituted pyridines, 2,2'-bipyridine, bis(o-pyridyl)amine, 1,10-phenanthroline, 4,7-diphenylphenanthroline and ethylenediamine. **Inorganica Chimica Acta**, v. 267, n. 2, p. 209-221, 1/10/ 1998.
- [129] VALLE, E. M. A. **Cinética da interação de N-heterocíclicos com o cis- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ "** ($\text{dppb} = 1,4\text{-bis(difenilfosfina)butano}$, $\text{bipy} = 2,2'\text{bipiridina}$). 2005. 66 (Mestrado). Programa de pós-graduação em química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [130] XU, Q. Metal carbonyl cations: generation, characterization and catalytic application. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 231, n. 1-2, p. 83-108, 2002.
- [131] ABDUR-RASHID, K. et al. Chemistry of Ruthenium(II) Monohydride and Dihydride Complexes Containing Pyridyl Donor Ligands Including Catalytic Ketone H_2 -Hydrogenation1. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 7, p. 2483-2492, 2005/04/01 2005.
- [132] YAMAKAWA, M.; ITO, H.; NOYORI, R. The metal-ligand bifunctional catalysis: A theoretical study on the ruthenium(II)-catalyzed hydrogen transfer between alcohols and carbonyl compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 7, p. 1466-1478, Feb 2000.
- [133] WATSON, L. A. et al. Amido/phosphine pincer hydrides of ruthenium. **New Journal of Chemistry**, v. 27, n. 2, p. 263-273, 2003 2003.
- [134] OHARA, H. et al. Effect of chelating ring size in catalytic ketone hydrogenation: facile synthesis of ruthenium(ii) precatalysts containing an N-heterocyclic carbene with a primary amine donor for ketone hydrogenation and a DFT study of mechanisms. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 29, p. 8797-8808, 2012.
- [135] SGRO, M. J.; DAHCHEH, F.; STEPHAN, D. W. Synthesis and Reactivity of Ruthenium Hydride Complexes Containing a Tripodal Aminophosphine Ligand. **Organometallics**, v. 33, n. 2, p. 578-586, 2014/01/27 2014.
- [136] ZHANG, S.; BALDINO, S.; BARATTA, W. Synthesis of $[\text{RuX}(\text{CO})(\text{dppp})(\text{NN})]\text{Cl}$ ($\text{X} = \text{H}$, Cl ; $\text{NN} = \text{en}$, ampy) Complexes and Their Use as Catalysts for Transfer Hydrogenation. **Organometallics**, v. 32, n. 19, p. 5299-5304, 2013/10/14 2013.
- [137] BLACKMAN, A. G. The coordination chemistry of tripodal tetraamine ligands. **Polyhedron**, v. 24, n. 1, p. 1-39, 1/6/ 2005.

- [138] RISTENPART, E. Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Alkylaminen auf Bromäthylphtalimid. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 29, n. 3, p. 2526-2533, 1896.
- [139] MANN, F. G.; POPE, W. J. LXIII.-[gamma][gamma][prime or minute][gamma][double prime]-Triaminotripropylamine and its complex compounds with nickel. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, v. 129, n. 0, p. 489-493, 1926.
- [140] ANDEREGG, G.; WENK, F. PYRIDINE DERIVATIVES AS COMPLEX FORMERS .8. PRODUCTION OF A NEW 4 AND A NEW 6 TOOTH LIGAND. **Helvetica Chimica Acta**, v. 50, n. 8, p. 2330-&, 1967.
- [141] ANDEREGG, G. PYRIDINE DERIVATIVES AS COMPLEX BUILDERS .9. STABILITY CONSTANTS OF COMPLEXES WITH 2-AMINOMETHYLPYRIDINE, 6-METHYL-2-AMINOMETHYLPYRIDINE, 2-PYRIDYLDRAZINE, 2,2'-DIPYRIDYLAMINE AND 1-(ALPHA PYRIDYLMETHYLENE)-2-(ALPHA' PYRIDYL) HYDRAZINE. **Helvetica Chimica Acta**, v. 54, n. 2, p. 509-&, 1971.
- [142] SHI, Y. H.; CAO, C. S.; ODOM, A. L. Synthesis and group 4 complexes of tris(pyrrolyl-alpha-methyl)amine. **Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 1, p. 275-281, Jan 2004.
- [143] TANSKI, J. M.; PARKIN, G. Tantalum amido and imido complexes supported by tris (2-indolyl)methyl amine, a tetradentate trianionic ligand with reduced pi-donor character. **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 2, p. 264-266, Jan 2003.
- [144] CHAKRABORTY, S. et al. Well-Defined Iron Catalysts for the Acceptorless Reversible Dehydrogenation-Hydrogenation of Alcohols and Ketones. **Acs Catalysis**, v. 4, n. 11, p. 3994-4003, 2014/11/07 2014.
- [145] NOYORI, R.; OHKUMA, T. Rapid, productive and stereoselective hydrogenation of ketones. **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, n. 8, p. 1493-1501, Aug 1999.
- [146] SHIMAZAKI, Y.; YAMAUCHI, O. Group-10 Metal Complexes of Biological Molecules and Related Ligands: Structural and Functional Properties. **Chemistry & Biodiversity**, v. 9, n. 9, p. 1635-1658, 2012.
- [147] KING, A. E. et al. A Well-Defined Terminal Vanadium(III) Oxo Complex. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 21, p. 11388-11395, 2014/11/03 2014.
- [148] GAMBLE, A. J. et al. cis-1,3,5-Triaminocyclohexane as a Facially Capping Ligand for Ruthenium(II). **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 8, p. 4517-4527, Apr 15 2013.
- [149] CHEN, H. M. et al. Organometallic ruthenium(II) diamine anticancer complexes: Arene-nucleobase stacking and stereospecific hydrogen-bonding in guanine adducts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 12, p. 3064-3082, Mar 27 2002.
- [150] CHAKRABORTY, P. et al. Determination of the molecular structure of the short-lived light-induced high-spin state in the spin-crossover compound Fe(6-mepy)(3)tren (PF6)(2). **Physical Review B**, v. 87, n. 21, Jun 2013.
- [151] LUO, J. et al. Synthesis and characterization of nickel(II) and copper(II) tricyanomethanide complexes with tris(2-aminoethyl) amine as co-ligand. **Inorganica Chimica Acta**, v. 416, p. 215-221, May 2014.
- [152] LUHMANN, H. et al. Solvothermal synthesis and crystal structure of a heterometal- bridged {V15Sb6} dimer: Ni-2(tren)(3)(V15Sb6O42(H2O)(0.5)) (2) Ni(trenH)(2) center dot H2O. **Inorganica Chimica Acta**, v. 421, p. 549-552, Sep 2014.
- [153] BORGES, S. D. S. et al. Ruthenium nitrosyl complexes with N-heterocyclic ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 37, n. 11, p. 2670-2677, Jun 1998.

- [154] GALLATTI, T. F. et al. Heterobimetallic Ru(II)/Fe(II) complexes: On the formation of trans- and cis- RuCl₂(dppf)(diimines). **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 692, n. 24, p. 5447-5452, Nov 2007.
- [155] LIN, Y. et al. Organometallic ruthenium anticancer complexes inhibit human glutathione-S-transferase pi. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 128, p. 77-84, Nov 2013.
- [156] GOMES, A. J.; ESPREAFICO, E. M.; TFOUNI, E. trans- Ru(NO)Cl(cyclam) (PF₆)(2) and Ru(NO)(Hedta) Incorporated in PLGA Nanoparticles for the Delivery of Nitric Oxide to B16-F10 Cells: Cytotoxicity and Phototoxicity. **Molecular Pharmaceutics**, v. 10, n. 10, p. 3544-3554, Oct 2013.
- [157] REEVES, G. T.; ADDISON, A. W.; ZELLER, M. Ruthenium(II) complexes of some simple classic amine ligands. **Inorganica Chimica Acta**, n. 0,
- [158] APPELT, P. et al. Ruthenium (II) complexes containing 2-mercaptothiazolates as ligands and evaluation of their antimicrobial activity. **Inorganica Chimica Acta**, v. 436, p. 152-158, 9/1/ 2015.
- [159] KLUFERS, P.; ZANGL, A. Carbonylchlorido[tris(2-aminoethyl)amine]ruthenium(II) chloride. **Acta Crystallographica Section E**, v. 63, n. 12, p. m3061, 2007.
- [160] REEVES, G. T.; ADDISON, A. W.; ZELLER, M. Ruthenium(II) complexes of some simple classic amine ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 432, p. 185-191, 6/1/ 2015.
- [161] EFTHIMIADOU, E. K. et al. Neutral and cationic mononuclear copper(II) complexes with enrofloxacin: structure and biological activity. **J Inorg Biochem**, v. 100, n. 8, p. 1378-88, Aug 2006.
- [162] #XE1 et al. Oxidative Stress and Antimicrobial Activity of Chromium(III) and Ruthenium(II) Complexes on Staphylococcus aureus and Escherichia coli. **BioMed Research International**, v. 2013, p. 7, 2013.
- [163] **Microbiologia**. McGraw-Hill, 1980.
- [164] EFTHIMIADOU, E. K. et al. Mononuclear copper(II) complexes with quinolones and nitrogen-donor heterocyclic ligands: Synthesis, characterization, biological activity and interaction with DNA. **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, n. 15, p. 4093-4102, 12/1/ 2007.

10 APÊNDICE

Tabela 29 - Dados do refinamento da estrutura do complexo *mer*-[RuCl₂(κ³-P,P,O-DPEphos)(*p*-tol₃)].

Dados cristalográficos	
Fórmula molecular	C ₅₉ H ₅₃ Cl ₆ OP ₃ Ru
<i>M_r</i>	1184.69
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclinico, <i>P</i> ⁻ 1
Temperatura (K)	293
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	12,3820 (3), 12,8440 (2), 18,4030 (5)
α, β, γ (°)	91,668 (1), 93,258 (1), 107,825 (1)
<i>V</i> (Å ³)	2778,38 (11)
<i>Z</i>	2
Radiação	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	0.70
Nº de medidas, Reflexões independentes e observadas [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	58997, 11356, 7143
<i>R</i> _{int}	0,086
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0,625
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0,058, 0,171, 1,03
No. de parâmetros	631
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
Δ _{max} , Δ _{min} (e Å ⁻³)	0,83, -0,75

Tabela 30- Dados cristalográficos para o complexo *trans*-[RuCl₂(P-P)(en)]

Dados cristalográficos	
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P^{-1}
a, b, c (Å)	9.9723 (2), 13.2546 (6), 13.3251 (6)
α, β, γ (°)	75.932 (2), 84.426 (3), 80.978 (3)
V (Å ³)	1684.13

Tabela 31 - Dados cristalográficos para o complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(Mebipy)].

Dados Cristalográficos	
Fórmula	C ₄₈ H ₄₀ Cl ₂ N ₂ OP ₂ Ru
M_r	894.73
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/c$
Temperatura (K)	293
a, b, c (Å)	11.4156 (3), 12.1604 (3), 36.1782 (10)
β (°)	96.955 (2)
V (Å ³)	4985.2 (2)
Z	4
Radiação	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.52
Tamanho do cristal (mm)	0.47 × 0.15 × 0.11
Difratômetro	X8 APEX II diffractometer
Correção de absorção	Gaussian XPREF
T_{\min}, T_{\max}	0.681, 0.910
No. of measured, independent and observed [$I > 2s(I)$] reflections	67865, 10677, 7539
R_{int}	0.053
$(\sin \theta / \lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0.635
Refinamento	
$R[F^2 > 2s(F^2)], wR(F^2), S$	0.044, 0.112, 1.07
Número de reflexões	10677
Número de parâmetros	505
ρ_{\max}, ρ_{\min} (e Å ⁻³)	0.54, -0.55

Tabela 32- Dados cristalográficos para o complexo *cis*-[RuCl₂(P-P)(fen)].

Dados cristalográficos	
Fórmula	C ₄₈ H ₃₆ Cl ₂ N ₂ OP ₂ Ru
M_r	890.7
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/n$
Temperatura (K)	293
a, b, c (Å)	10.0363 (4), 13.7182 (6), 35.1082 (13)
β (°)	96.499 (2)
V (Å ³)	4802.6 (3)
Z	4
Radiação	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.54
Tamanho do cristal (mm)	0.54 × 0.22 × 0.04
Obtenção dos dados	
Difratômetro	X8 APEX II diffractometer
Correção de absorção	Gaussian <i>XPREF</i>
T_{\min}, T_{\max}	0.912, 0.954
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	68395, 10326, 6089
R_{int}	0.091
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0.642
Refinamento	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.051, 0.116, 0.94
Número de reflexões	10326
Número de parâmetros	505
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta_{\max}, \Delta_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.38, -0.40

Figura 62 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s^{-1} e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s^{-1} a 100 mV.s^{-1} para o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{POP})(\text{ampy})]$.

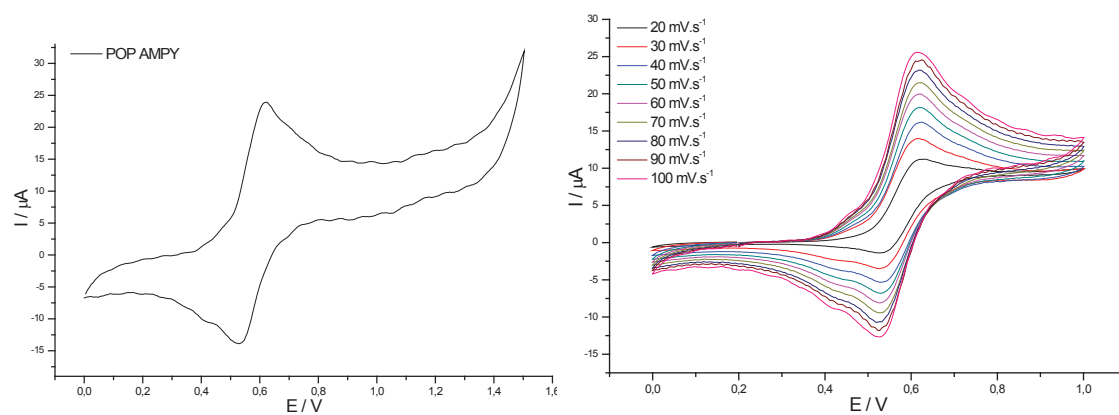


Figura 63 - Gráfico de $V^{1/2}$ versus I_{pa} para o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{POP})(\text{ampy})]$.

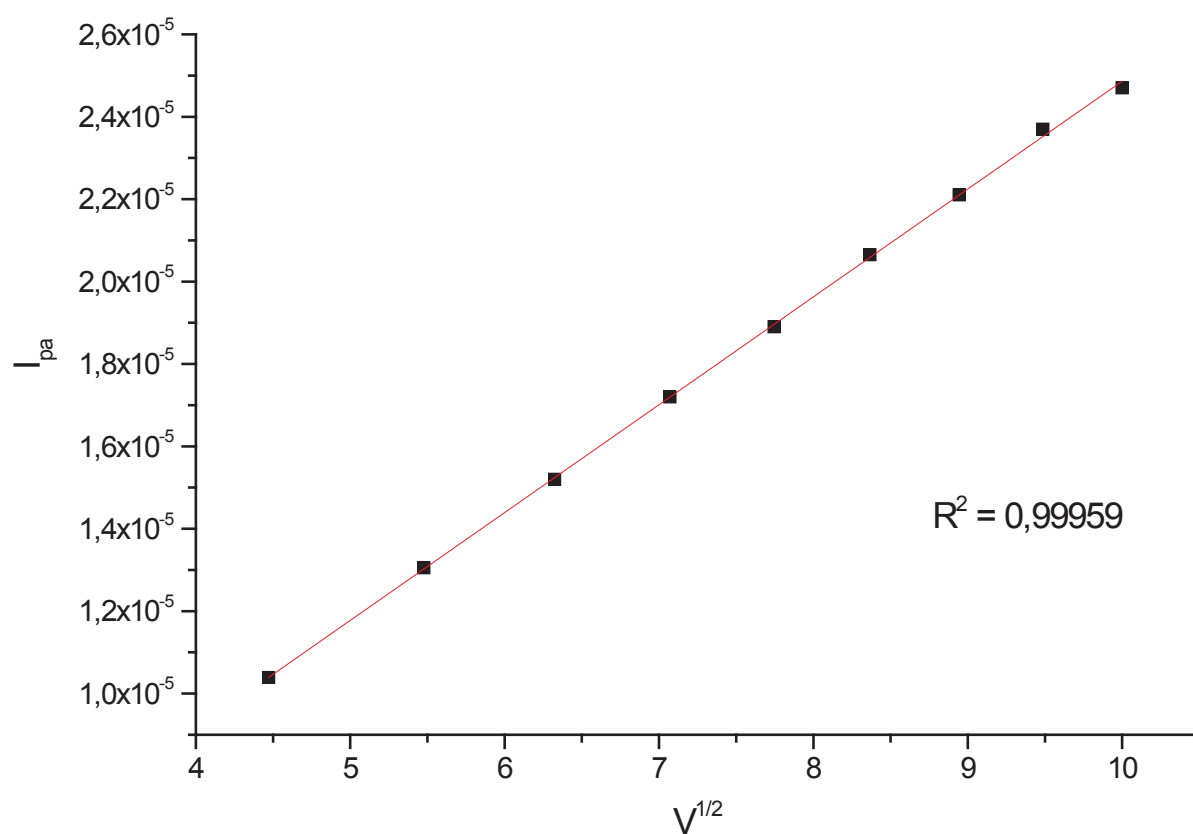


Figura 64 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s⁻¹ e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s⁻¹ a 100 mV.s⁻¹ para o complexo *trans*-[RuCl₂(POP)(en)].

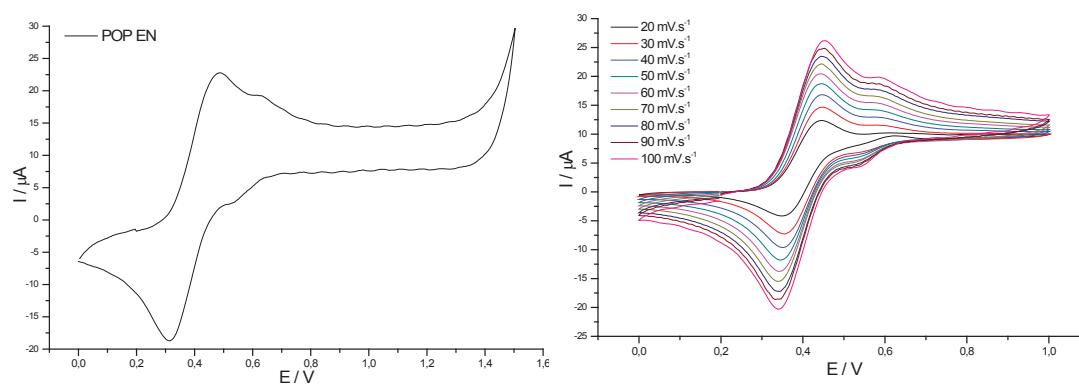


Figura 65 - Gráfico de $V_{1/2}$ versus I_{pa} para o complexo *trans*-[RuCl₂(POP)(en)].

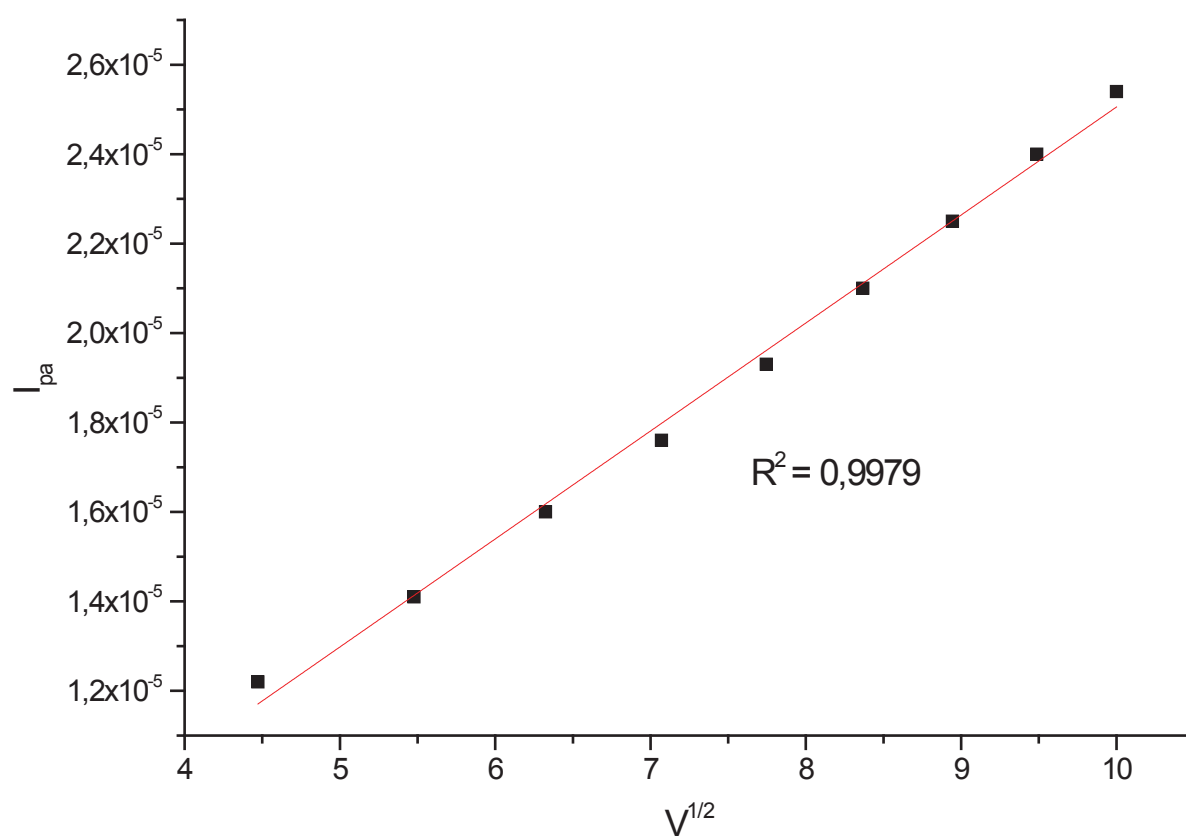


Figura 66 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s⁻¹ e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s⁻¹ a 100 mV.s⁻¹ para o complexo *cis*-[RuCl₂(POP)(bipy)].

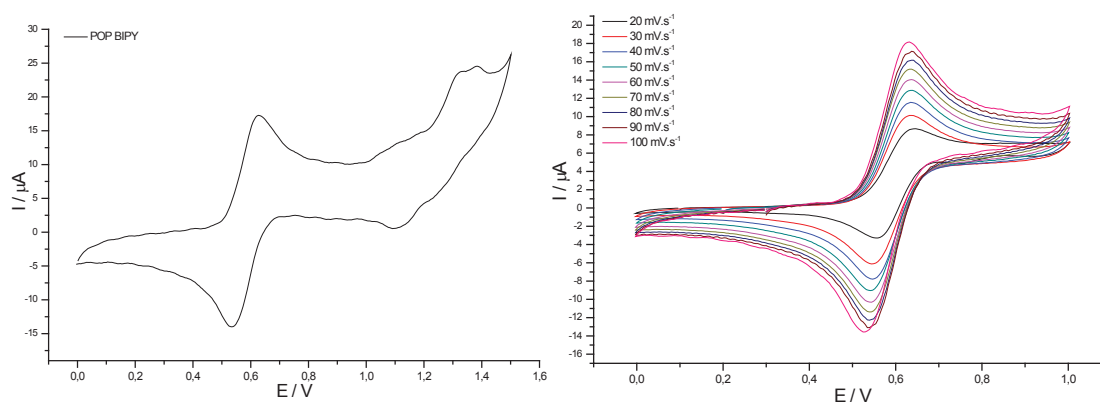


Figura 67 - Gráfico de $V^{1/2}$ versus I_{pa} para o complexo *cis*-[RuCl₂(POP)(bipy)].

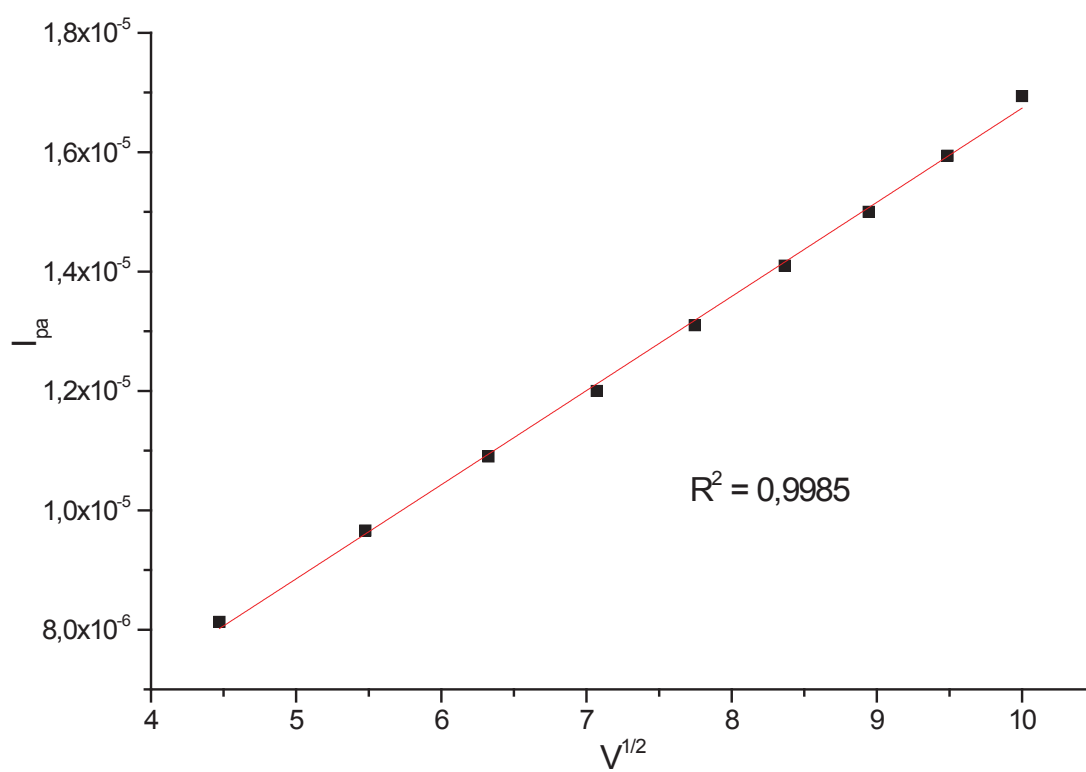


Figura 68 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s⁻¹ e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s⁻¹ a 100 mV.s⁻¹ para o complexo *cis*-[RuCl₂(POP)(fen)].

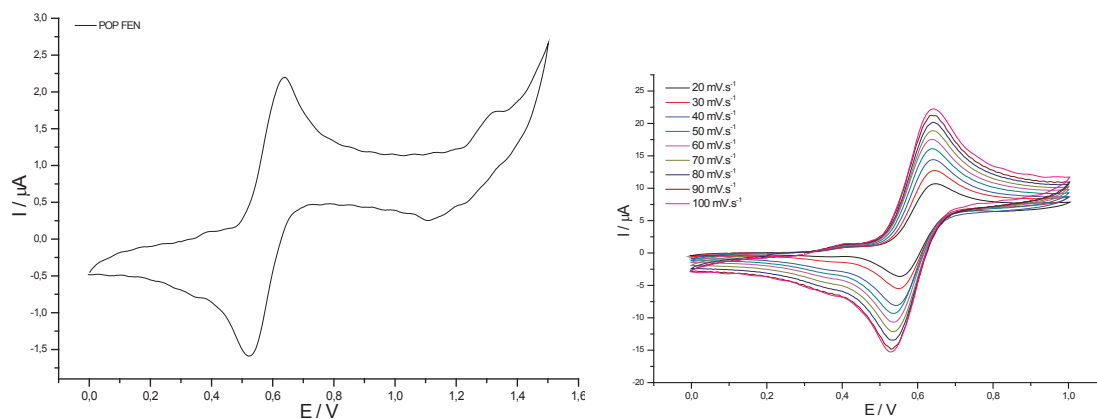


Figura 69 - Gráfico de $V^{1/2}$ versus I_{pa} para o complexo *cis*-[RuCl₂(POP)(fen)].

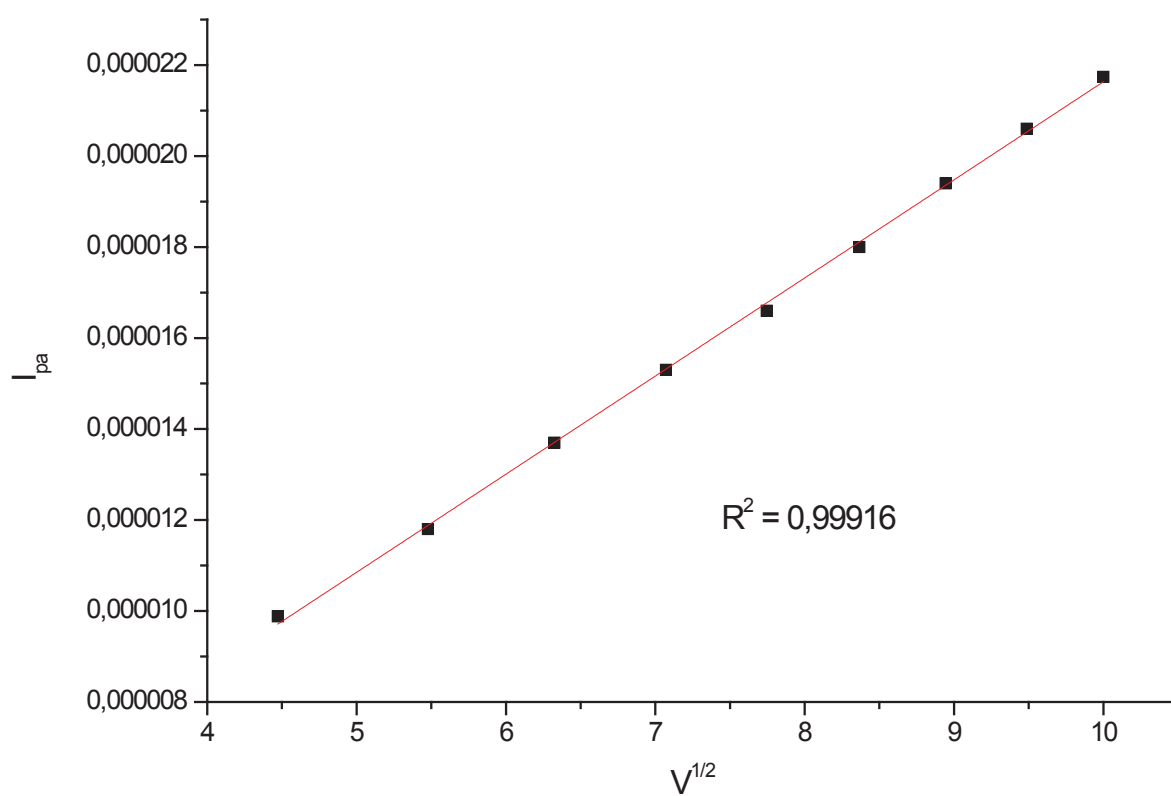


Figura 70 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s^{-1} e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s^{-1} a 100 mV.s^{-1} para o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{POP})(\text{MeObipy})]$.

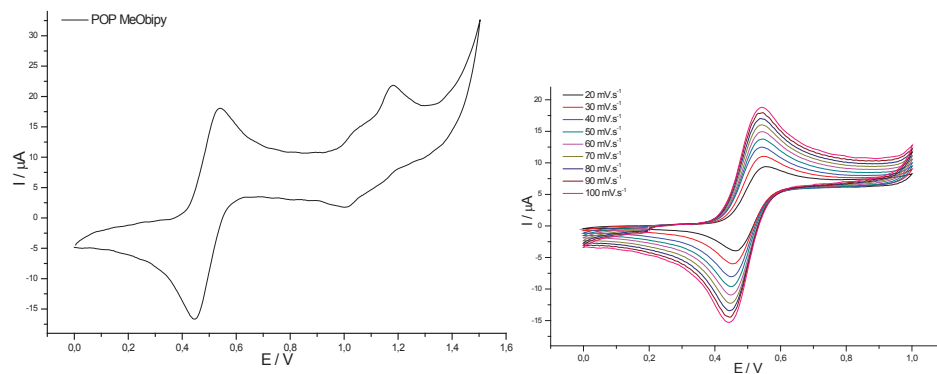


Figura 71 - Gráfico de $V^{1/2}$ versus I_{pa} para o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{POP})(\text{MeObipy})]$.

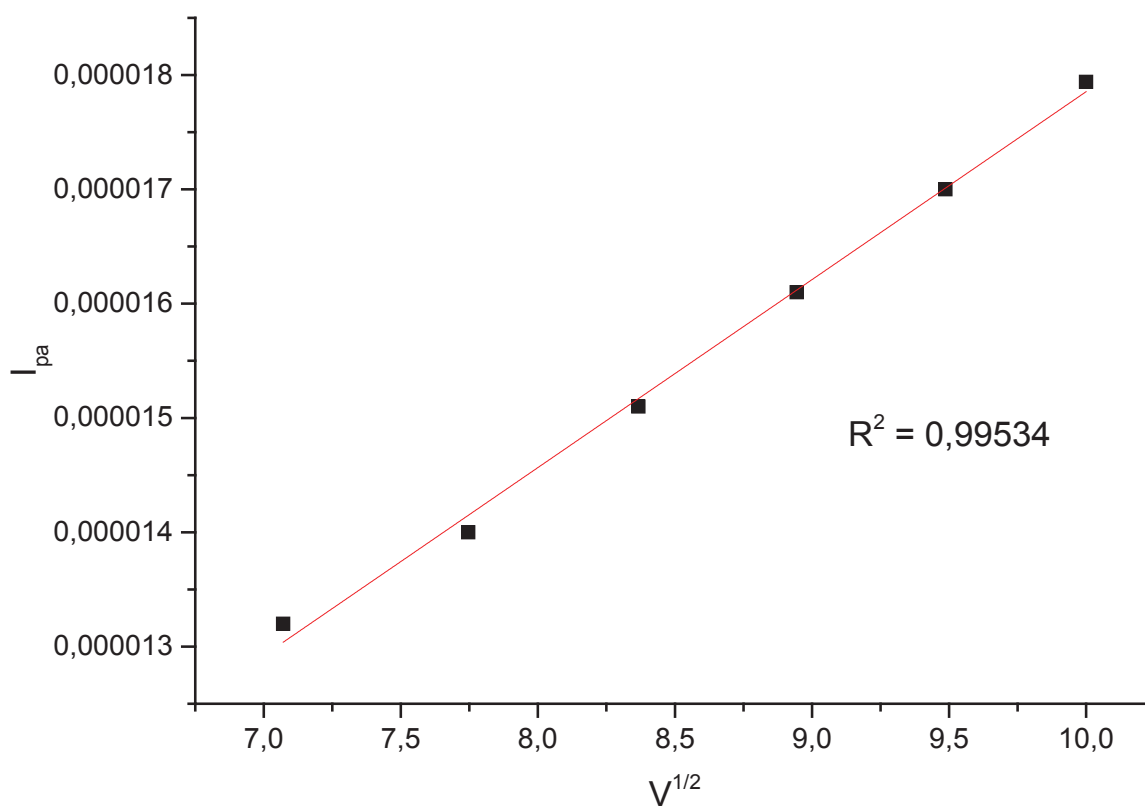


Figura 72 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s^{-1} e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s^{-1} a 100 mV.s^{-1} para o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{POP})(\text{Mebipy})]$.

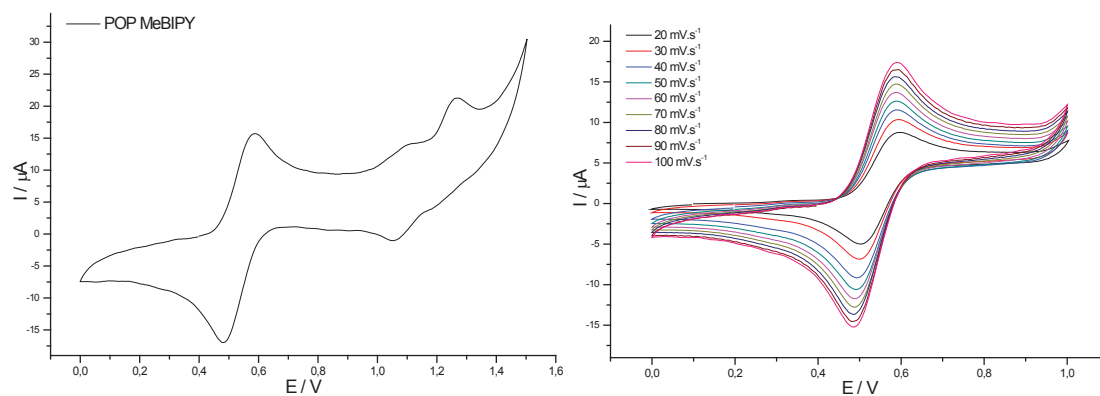


Figura 73 - Gráfico de $V^{1/2}$ versus I_{pa} para o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{POP})(\text{Mebipy})]$.

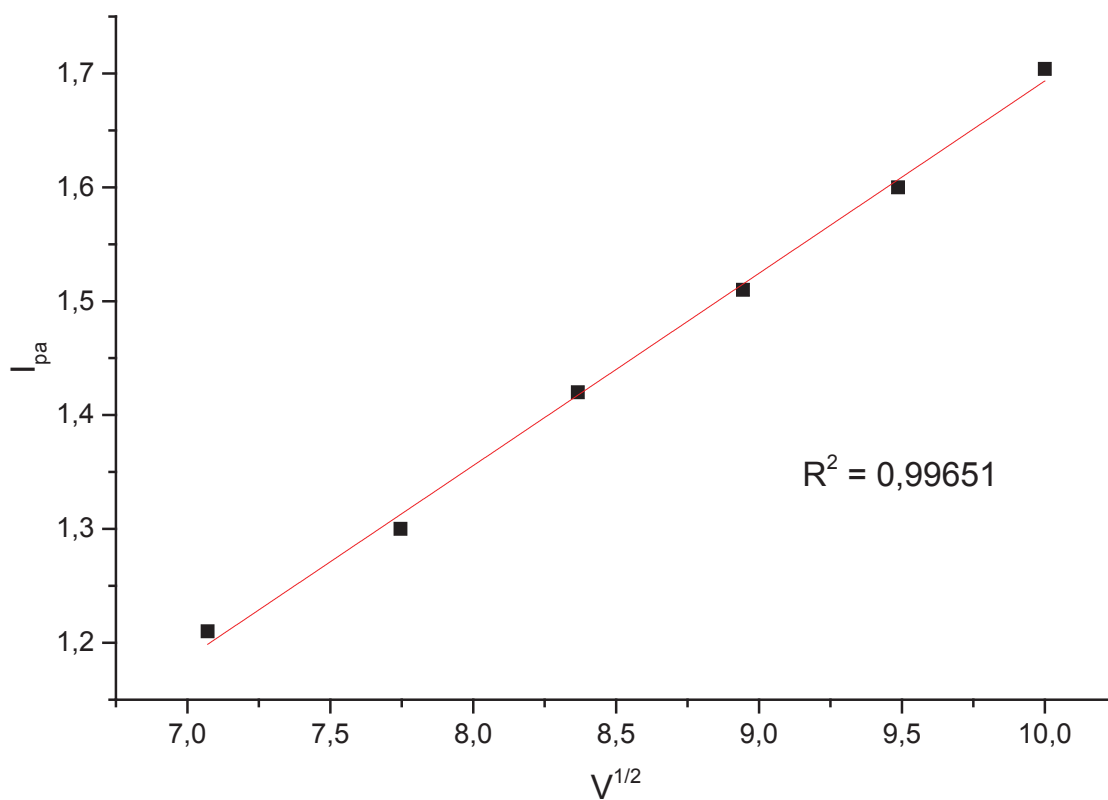


Figura 74 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s^{-1} e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s^{-1} a 100 mV.s^{-1} para o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{POP})(\text{tetrafen})]$.

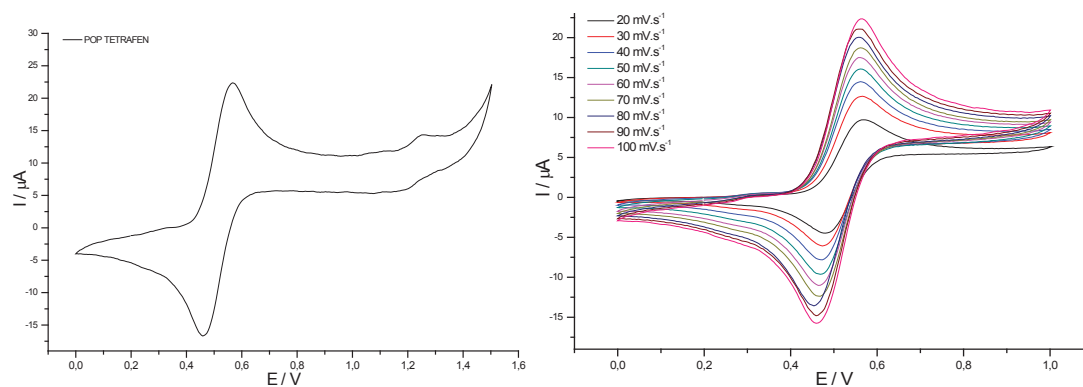


Figura 75 - Gráfico de $V^{1/2}$ versus I_{pa} para o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{POP})(\text{tetrafen})]$.

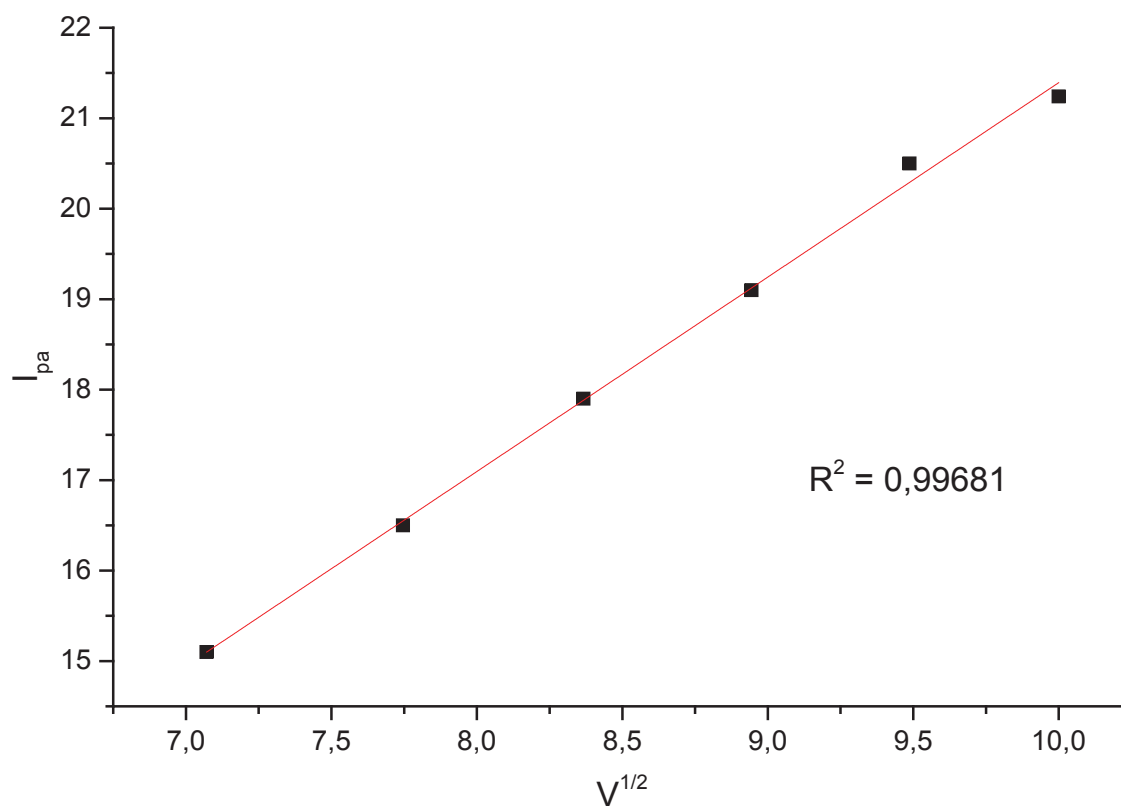


Figura 76 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s^{-1} e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s^{-1} a 100 mV.s^{-1} para o complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{POP})(P\{p\text{-metoxi}\}_3)]$.

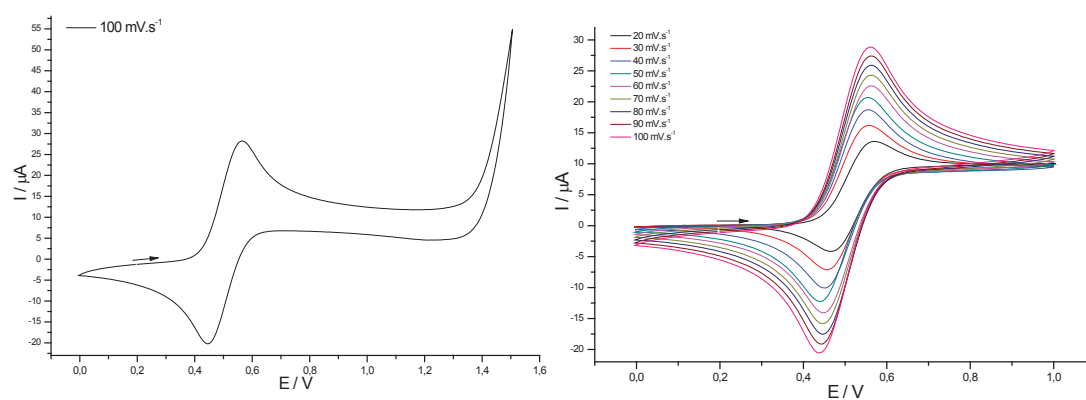


Figura 77 - Gráfico de $V^{1/2}$ versus I_{pa} para o complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{POP})(P\{p\text{-metoxi}\}_3)]$.

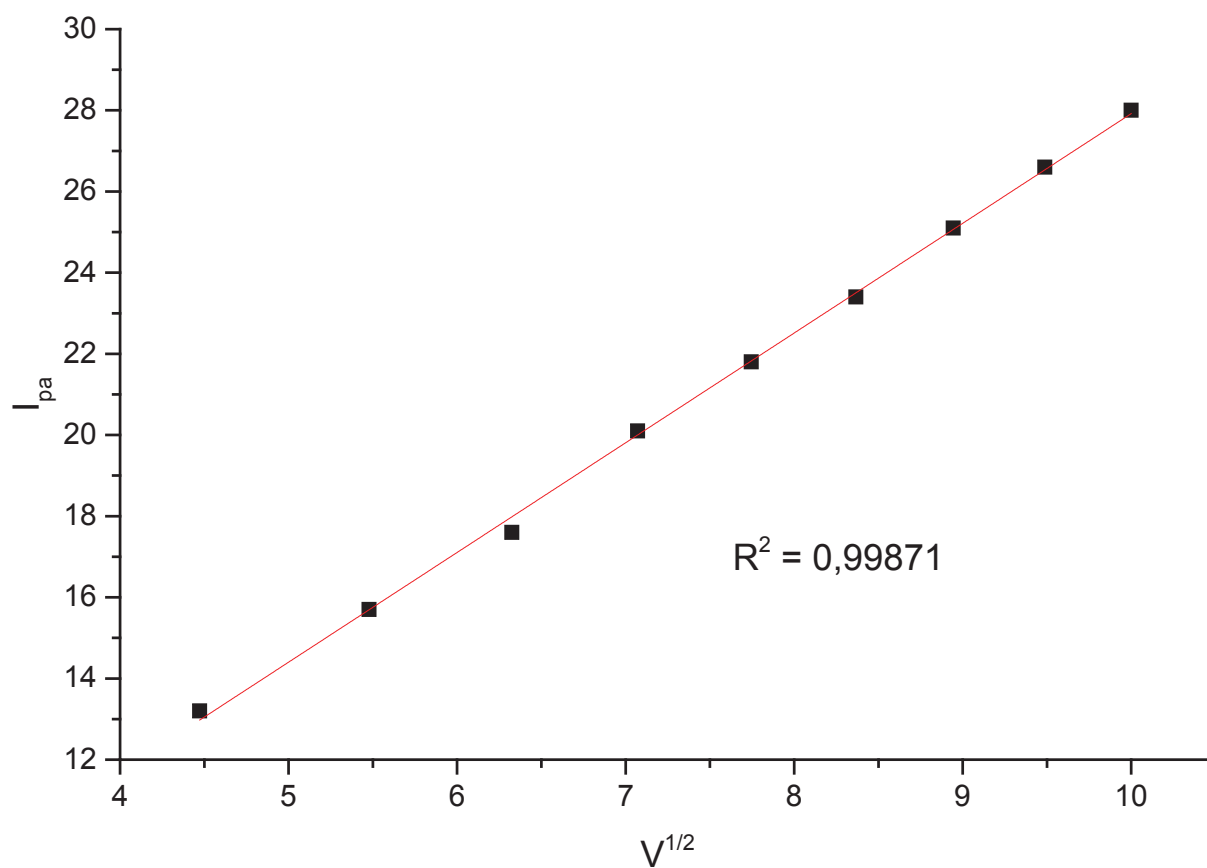


Figura 78 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s^{-1} e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s^{-1} a 100 mV.s^{-1} para o complexo *cis*-[RuCl₂(POP)(*p*-fluor)].

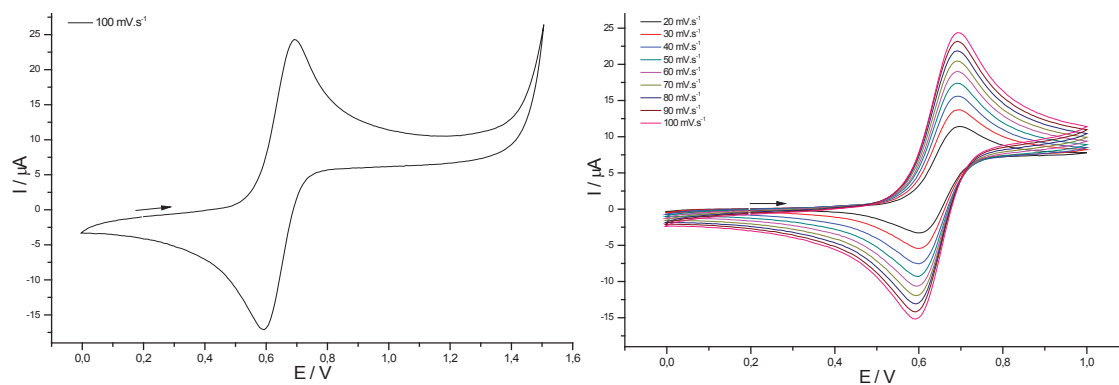


Figura 79 - Gráfico de $V^{1/2}$ versus I_{pa} para o complexo *cis*-[RuCl₂(POP)(*p*-fluor)].

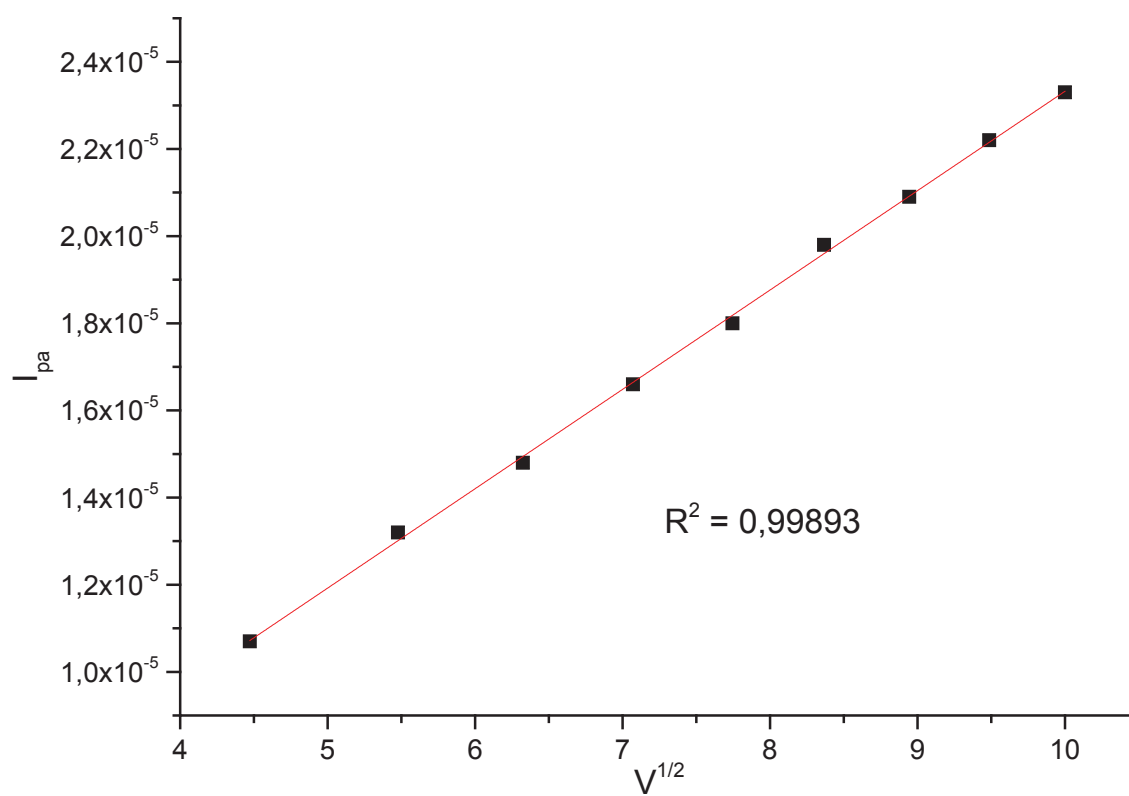


Figura 80 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s^{-1} e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s^{-1} a 100 mV.s^{-1} para o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{POP})(\text{PPh}_3)]$.

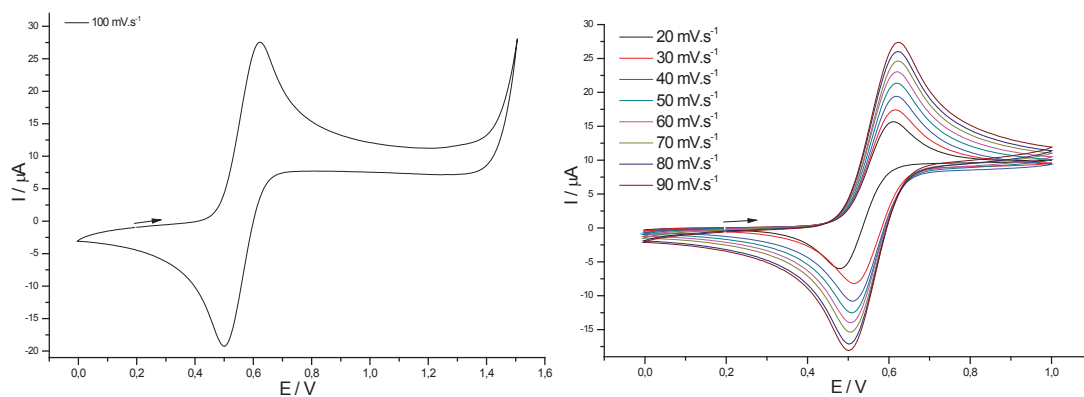


Figura 81 - Gráfico de $V^{1/2}$ versus I_{pa} para o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{POP})(\text{PPh}_3)]$.

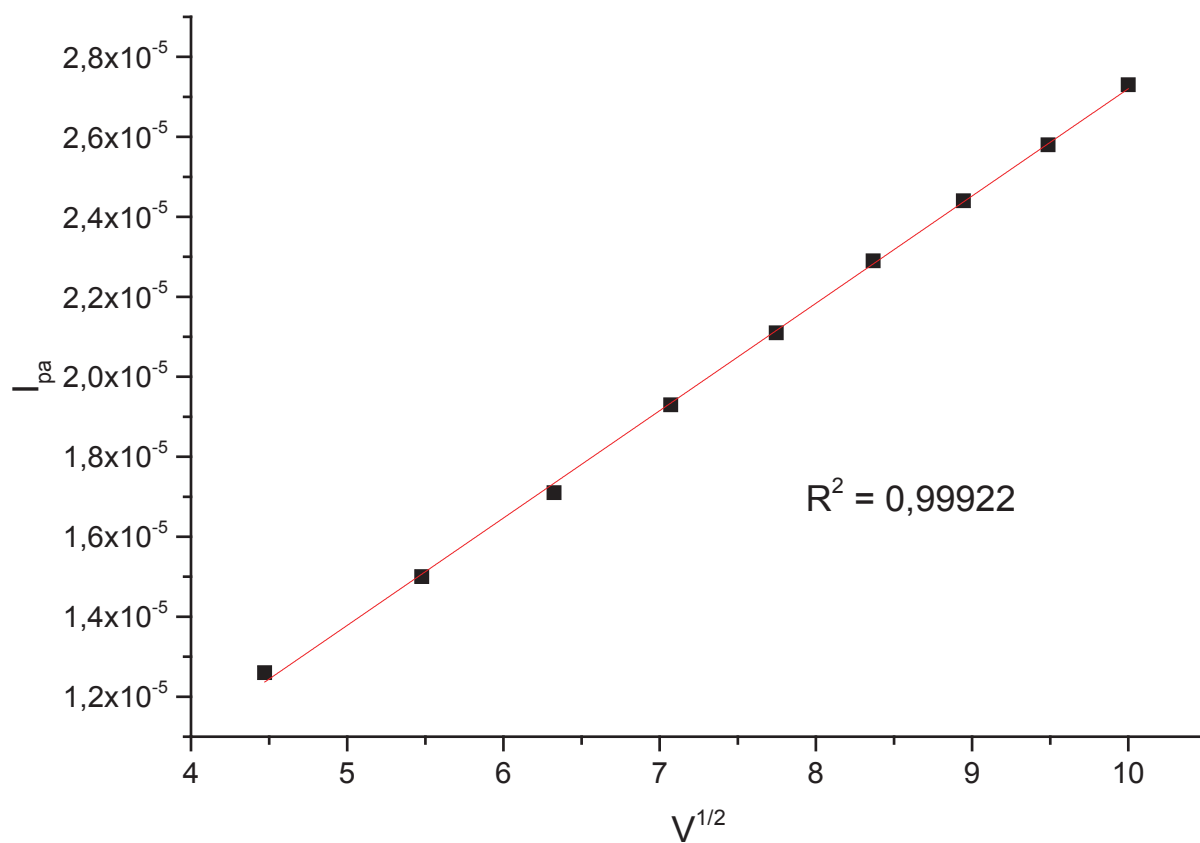


Figura 82 - Voltamograma cíclico em velocidades de 100 mV.s^{-1} e voltamogramas cíclicos em velocidades 20 mV.s^{-1} a 100 mV.s^{-1} para o complexo $\text{cis-[RuCl}_2(\text{POP})\{\text{p-tol}_3\}]$.

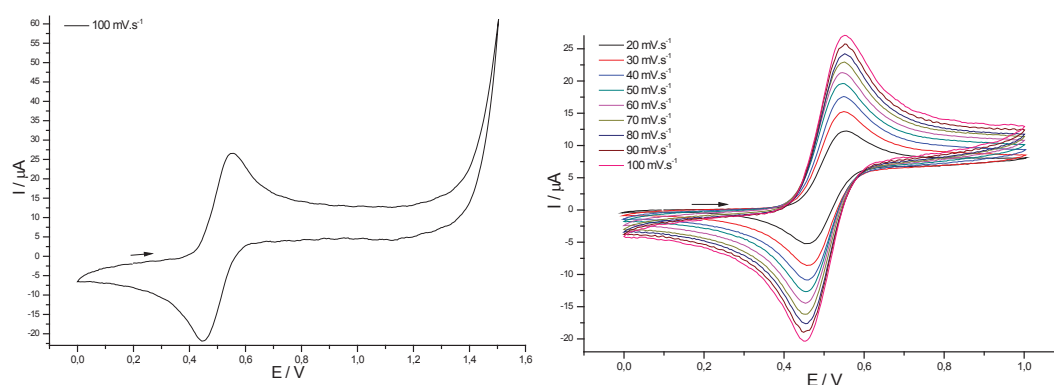


Figura 83 - Gráfico de $V^{1/2}$ versus I_{pa} para o complexo $\text{cis-[RuCl}_2(\text{POP})(\text{p-tol})$.

